



Universidade de Aveiro

Departamento de Ambiente e Ordenamento

2012

**Ana Cláudia de
Sousa Pedrosa**

**Valorização de óleos industriais através do
processo de acidificação**



Universidade de Aveiro

Departamento de Ambiente e Ordenamento

2012

**Ana Cláudia de
Sousa Pedrosa**

**Valorização de óleos industriais através do
processo de acidificação**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela, Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho à minha mãe:

Nada que eu te dedique

É suficiente

Para o tanto que me deste,

Nada que te dê

É bastante

Para o tanto que me servistes,

Nada que eu te sirva

É justo

Para o tanto que me ensinaste.

Obrigada!

o júri

Presidente

Prof. Doutor Luís Manuel Guerreiro Alves Arroja

Professor Associado do Departamento de Ambiente e Ordenamento da
Universidade de Aveiro

Arguente Principal

Prof. Doutor Cheng Chia-Yau

Professor Auxiliar Convidado da Faculdade de Engenharia da Universidade do
Porto

Orientadora

Prof. Doutora Maria Isabel Aparício Fernandes Capela

Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da
Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Agradeço à Professora Isabel Capela pela orientação, sugestões e conhecimentos transmitidos durante a realização deste trabalho.

O maior agradecimento aos meus pais que suportaram imensos sacrifícios para me verem concluir os meus objetivos. Sinto que os recompensarei com o orgulho que têm em mim. Aos meus irmãos, cunhadas e sobrinhos Raquel e João.

Um agradecimento muito especial ao meu namorado Júlio Santos, que está sempre disponível e que tem a paciência necessária para me aturar, nos bons e nos maus momentos, transmitindo-me sempre a força que necessito. Obrigada por estares sempre do meu lado!

Aos meus amigos pelo apoio e força que me transmitiram, em especial aos companheiros de casa Daniela Lopes, Micael Nascimento, Diana Salzedas, André Fernandes e Andreia Pereira que estiveram sempre presentes em todos os momentos e foram a grande fonte de boa disposição e força nos momentos difíceis.

A todas as colegas que me acompanharam no laboratório do DAO, com quem tive o grande prazer de trabalhar, com quem aprendi e partilhei algumas preocupações e alegrias. Ao Pompílio Vergine, à Fátima Sousa e ao Flávio Silva agradeço a disponibilidade e toda a ajuda que me deram.

palavras-chave

Tratamento anaeróbio; Digestão anaeróbia; Acidificação anaeróbia; Óleos industriais; Ácidos Orgânicos Voláteis (AOVs)

resumo

Os problemas associados ao desenvolvimento industrial têm levado a comunidade científica a investigar e desenvolver novas fontes alternativas de energia e em produtos e materiais derivados de recursos renováveis, que possam gradualmente substituir os derivados da petroquímica, contribuindo assim para o desenvolvimento sustentável da humanidade.

A digestão anaeróbia é um processo biológico que envolve a degradação e a estabilização de materiais orgânicos, sob condições anaeróbias, por uma comunidade complexa de microrganismos e que leva à formação de biogás. A acidificação anaeróbia é uma etapa do processo de digestão anaeróbia que é responsável pela obtenção de subprodutos altamente valorizáveis, ácidos orgânicos voláteis (AOVs).

O trabalho realizado teve como intuito avaliar a aplicabilidade de um processo biológico acidogénico como um processo de valorização de óleos industriais usados. Este tratamento teve como objetivo a avaliação do processo em termos da produção de ácidos orgânicos voláteis que são matéria-prima para a produção de com valor (CH_4 , PHAs, H_2).

Neste sentido foram realizados 3 conjuntos de ensaios para que fossem avaliadas as condições ótimas para a produção de AOVs a partir de óleos industriais usados. Montou-se uma instalação experimental constituída por 4 reatores descontínuos que operam num banho térmico à temperatura de 37°C . Os reatores foram submetidos a diferentes razões F/M e alcalinidades, parâmetros que influenciam a produção e a composição de AOVs.

Para as condições testadas verificou-se que alcalinidades e cargas orgânicas elevadas favorecem a produção total de AOVs. Com razão F/M=4 g CQO/g SSV e alcalinidade=2 g CaCO_3 /L, a produção máxima de AOVs é de 1400 mg CQO/L. Houve a formação de vários ácidos maioritariamente o ácido n-capróico. Situação excepcional ocorreu nas alcalinidades de 0,5 e 1,7 g CaCO_3 /L, onde o ácido predominante é o ácido i-valérico.

O grau de acidificação mais elevado (55%) ocorreu no reator com razão F/M=2,5 g CQO/g SSV e alcalinidade=2 g CaCO_3 /L, evidenciando que a conversão do substrato em AOVs não acontece de forma mais eficaz com uma maior quantidade de substrato disponível. Com razões F/M mais elevadas (2,5; 3 e 4 g CQO/g SSV) e alcalinidade também elevada (2 g CaCO_3 /L), verifica-se uma maior percentagem de acidificação (55-33%) e uma menor percentagem de metanização (7-10%) o que comprova existir inibição da fase metanogénica.

O pH dos reatores variou entre 6,8 e 7,8 para a maioria dos reatores, podendo concluir-se que o pH nesta gama não influencia a produção de AOVs. Uma exceção é o reator com alcalinidade 0,5 g CaCO_3 /L, onde variou de 5,5 a 6,2.

Os resultados obtidos neste estudo são indicadores de que a utilização do processo de acidificação anaeróbia como valorização de óleos industriais tem potencial. No entanto deve haver uma otimização do processo de modo a maximizar o tipo e a quantidade dos AOVs produzidos.

keywords

Anaerobic treatment; Anaerobic digestion; Acidification; MWF (metalworking fluids); Volatile fatty acids (VFAs)

abstract

The problems that involves the industrial development have led the scientific community to investigate and extend new alternative energy sources, as well as products and materials derived from renewable resources, which could replace petrochemical derivatives, contributing this way to sustainable development of humanity.

Anaerobic digestion is a biological process that involves degradation and stabilization of organic materials, under anaerobic conditions, by a complex community of microorganisms leading to the biogas formation. Anaerobic acidification is a stage of anaerobic digestion process, which is responsible for getting sub products overvalue, volatile fatty acids (VFAs).

The target of this work was evaluate the applicability of anaerobic acidogenic process like a recovery process of used industrial oils. The main purpose was the production of volatile fatty acids by an available process. These volatile fatty acids are the major raw material in biopolymer production (PHAs).

Three sets of experiments were executed to found the optimal conditions for VFAs production. The experiments had 4 reactors operating in a thermal bath of 37°C. The reactors were subject to different ratios F/M and alkalinities, those parameters influence the VFAs production.

For tested conditions, was verified that high alkalinities and organic loadings favor VFAs production. With ratio F/M of 4 g COD/g VSS and alkalinity 2g CaCO₃/L, the maximum production of AOVs is 1400 mg CQO/L. There was acid formation, with n-caproic acid as major component. Exceptional situation has occurred in the alkalinities of 0,5 e 1,7 g CaCO₃/L, where i-valeric acid is predominant.

The highest acidification rate (55%) occurred in the reactor with ratio F/M of 2,5 g COD/g VSS and alkalinity of 2 g CaCO₃/L. This indicates that conversion of substrate to VFAs doesn't happen more effectively with a larger amount of substrate available. With ratios F/M higher (2,5, 3 and 4 g COD/g VSS) and also high alkalinity (2 g CaCO₃/L), there is a higher percentage of acidification (55-35%) and a lower methanisation percentage (less than 11%) which proves inhibition of the methanogenic phase.

The reactors pH range between 6,8 and 7,8, the unusual was the reactor with alkalinity 0,5 g CaCO₃/L and pH range between 5,68 and 6,12. The reactors pH did not influence significantly the VFAs production.

The results obtained in this study indicate that the use of anaerobic acidification process of used industrial oils has potential. However, there should be an optimization of this process in order to maximize the type and quantity of volatile fatty acids produced.

Índice

Lista de Figuras.....	iii
Lista de Tabelas	v
Lista de Abreviaturas	vi
Capítulo 1: Introdução	1
Capítulo 2: Revisão Bibliográfica	7
2.1 Digestão anaeróbia como um processo de valorização de resíduos orgânicos	7
2.2 Microbiologia e bioquímica do processo de digestão anaeróbia.....	9
2.2.1 Hidrólise	11
2.2.2 Acidogénese	11
2.2.3 Acetogénese	11
2.2.4 Metanogénese	12
2.3 Influência dos fatores ambientais.....	12
2.3.1 Temperatura.....	13
2.3.2 pH.....	14
2.3.3 Nutrientes.....	14
2.3.4 Toxicidade e inibição.....	15
2.4 Aplicação da fase acidogénica do processo anaeróbio para obtenção de produtos com valor	16
2.4.1 Aplicação da fase acidogénica no tratamento de diferentes tipos de efluentes	17
Capítulo 3: Objetivos do trabalho	21
Capítulo 4: Metodologia	23
4.1 Descrição da montagem laboratorial	23
4.2 Condições operacionais e de monitorização	25
4.3 Metodologia analítica	27
4.3.1 Ácidos Orgânicos Voláteis (AOVs)	27
4.3.2 Sólidos suspensos totais (SST) e Sólidos suspensos voláteis (SSV).....	28
4.3.3 pH.....	29

4.3.4 Alcalinidade	29
4.3.5 Biogás	30
4.3.6 Carência Química de Oxigênio (CQO)	32
Capítulo 5: Apresentação e discussão dos resultados	33
5.1 Caracterização do inóculo e do substrato	33
5.1.1 Inóculo	33
5.1.2 Substrato	34
5.2 Análise do funcionamento dos reatores	35
5.2.1 Evolução temporal do CQO _s , pH e TAOVs	35
5.2.2 Biogás e percentagem de CH ₄ obtida	38
5.3 Influência da Razão F/M	39
5.3.1 Produção e composição dos AOVs	39
5.3.2 Grau de acidificação	43
5.3.3 Variação do pH	45
5.3.4 Balanço mássico ao CQO	46
5.3.5 Inibição da metanogénese	47
5.3.6 Remoção de matéria orgânica	49
5.4 Influência da alcalinidade	51
5.4.1 Produção e composição dos AOVs	52
5.4.2 Grau de acidificação	55
5.4.3 Variação do pH	56
5.4.4 Balanço mássico ao CQO	58
5.4.5 Inibição da metanogénese	60
5.4.6 Remoção de matéria orgânica	62
Capítulo 6: Conclusões e sugestões para trabalho futuro	65
Referências bibliográficas	69
Anexos	75

Lista de Figuras

Figura 1- Esquema do processo da digestão anaeróbia detalhado por fases	10
Figura 2 - Instalação experimental	24
Figura 3- Reator de vidro com capacidade de 2 litros	24
Figura 4 - (A) - tubo do biogás; (B) - tubo da amostra	24
Figura 5 - Cromatógrafo Chrompack, modelo CP9001	27
Figura 6 - Exemplo de cromatograma	28
Figura 7 - Cromatógrafo de biogás, modelo 8610C	30
Figura 8 - Exemplo de cromatograma fornecido pelo cromatógrafo gasoso	31
Figura 9 - Evolução temporal dos parâmetros monitorizados	36
Figura 10 - Composição dos AOVs no reator	37
Figura 11 - Volume de biogás e %CH ₄ obtida	38
Figura 12 – Influência da razão F/M na produção máxima de AOVs	40
Figura 13 – Influência da razão F/M na composição dos AOVs (alcalinidade 1 g CaCO ₃ /L)	41
Figura 14 – Influência da razão F/M na composição dos AOVs (alcalinidades 1,7 e 2 g CaCO ₃ /L)	42
Figura 15 – Influência da razão F/M no grau de acidificação	44
Figura 16 – Influência da razão F/M na variação do pH para cada ensaio	45
Figura 17 – Balanço mássico ao CQO (alcalinidades 1,7 e 2 g CaCO ₃ /L)	46
Figura 18 – Influência da razão F/M nas percentagens de metanização e acidificação (alcalinidades 1,7 e 2 g CaCO ₃ /L)	48
Figura 19 – Influência da razão F/M na percentagem de remoção do CQO (alcalinidade 1 g CaCO ₃ /L)	49
Figura 20 - Influência da razão F/M na percentagem de remoção de CQO (alcalinidades 1,7 e 2 g CaCO ₃ /L)	50
Figura 21 – Influência de alcalinidade na produção máxima de AOVs	52
Figura 22 - Influência da alcalinidade na composição dos AOVs (alcalinidades 0,5 e 1 g CaCO ₃ /L)	53

Figura 23 - Influência da alcalinidade na composição dos AOVs (alcalinidades 1,7 e 2 g CaCO_3/L)	54
Figura 24 - Influência da alcalinidade no grau de acidificação (alcalinidades 0,5 e 1 g CaCO_3/L)	55
Figura 25 - Influência da alcalinidade no grau de acidificação (alcalinidades 1,7 e 2 g CaCO_3/L)	56
Figura 26 - Influência da alcalinidade na variação do pH (alcalinidades 0,5 e 1 g CaCO_3/L)	57
Figura 27 - Influência da alcalinidade na variação do pH (alcalinidades 1,7 e 2 g CaCO_3/L)	58
Figura 28 - Balanço mássico do CQO	59
Figura 29 - Influência da alcalinidade nas percentagens de metanização e acidificação ..	61
Figura 30 - Influência da alcalinidade na percentagem de remoção de CQO.....	62

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Tratamento de resíduos de óleos industriais	5
Tabela 2 - Matriz experimental	26
Tabela 3 - Plano de monitorização dos reatores	26
Tabela 4 - Condições de operação do cromatógrafo	27
Tabela 5 - Condições de operação do cromatógrafo gasoso	30
Tabela 6 - Caracterização do inóculo utilizado	33
Tabela 7 - Caracterização dos óleos industriais.....	34
Tabela 8 - Reatores efetuados com diferentes alcalinidades e razões F/M.....	51

Lista de Abreviaturas

AOV(s) – Ácido(s) orgânico(s) volátil(eis)

CO₂ – Dióxido de Carbono

CQO – Carência química de oxigénio

CQO_s – Carência química de oxigénio solúvel

CQO_t – Carência química de oxigénio total

CH₄ – Metano

H₂ – Hidrogénio

O₂ – Oxigénio

PHA(s) – Polihidroxiálcanoato(s)

Razão F/M – carga orgânica mássica

SST – Sólidos suspensos totais

SSV – Sólidos suspensos voláteis

Capítulo 1: Introdução

A crescente modernização da indústria que se desenvolveu nos últimos anos está muito distante de ser socialmente justa e ecologicamente equilibrada. As conflituosas relações entre a industrialização e o meio ambiente refletem-se no previsível esgotamento dos recursos fósseis do planeta e na criação de grandes quantidades de efluentes industriais que são despejados nas bacias hidrográficas e no solo, provocando diversos impactos ambientais negativos (Rajeshwari *et al.*, 2000). No último decénio do século XX consolida-se uma nova visão de desenvolvimento que não somente envolve o meio ambiente, mas também inclui os aspetos socioculturais numa posição de destaque, revelando que a qualidade de vida dos seres humanos passa a ser uma condição para o progresso (A.E.P., 2010).

Estes problemas associados ao desenvolvimento, têm levado as comunidades científica e industrial a investir seriamente na investigação e desenvolvimento de fontes alternativas de energia e em novos produtos e materiais derivados de recursos renováveis, que possam gradualmente substituir os derivados da petroquímica, contribuindo assim para o desenvolvimento sustentável da humanidade. Com o objetivo de preservar o meio ambiente sem deixar de lado as vertentes económica e social, são estudadas também novas formas de tratamento dos efluentes gerados nas diversas atividades industriais, tratamentos esses, não nocivos ao meio ambiente e, ao mesmo tempo, sem custos elevados.

Atualmente tem sido dada uma atenção considerável ao desenvolvimento de reatores para o tratamento de resíduos e efluentes industriais, através do processo de tratamento anaeróbio (Rajeshwari *et al.*, 2000). Nos processos anaeróbios, recorre-se à capacidade de degradação da matéria orgânica por parte de microrganismos na ausência de oxigénio. Este tipo de tratamento tem adquirido uma importância crescente, já que apresenta algumas vantagens em relação ao tratamento aeróbio. A vantagem a nível económico é sem dúvida a mais atrativa.

Há uma tendência crescente para que, o tratamento de um dado resíduo/efluente, seja aliado a uma valorização do mesmo, quer energética, quer na produção de materiais úteis para a criação de novas técnicas.

A acidificação anaeróbia é um processo de tratamento biológico que permite a obtenção de subprodutos altamente valorizáveis, como a produção de biopolímeros, nomeadamente polihidroxialcanoatos (PHAs). Os PHAs além da vantagem de serem biodegradáveis, apresentam ainda outras características importantes: são biocompatíveis, são produzidos a partir de recursos renováveis e possuem propriedades termoplásticas e características físicas e mecânicas semelhantes às dos plásticos convencionais (Ojumu *et al.*, 2004).

Os plásticos convencionais, produzidos a partir de derivados de petróleo, originam enormes problemas de contaminação ambiental por não serem biodegradáveis, persistindo como contaminantes durante longos períodos de tempo. Neste contexto, têm sido desenvolvidos diversos trabalhos no sentido de desenvolverem polímeros biodegradáveis com propriedades idênticas às dos plásticos convencionais, de modo a poderem substituir estes últimos em aplicações semelhantes (Serafim *et al.*, 2000).

Este trabalho encontra-se como um suporte à implementação dessa tendência de encarar um resíduo como uma nova matéria-prima. Assim, a realização deste trabalho permite avaliar a aplicabilidade de um processo biológico anaeróbio, neste caso a acidificação anaeróbia, como um processo de valorização de óleos industriais usados.

Uma produção sustentável confere grande valor aos materiais, compostos ou produtos mantendo a disponibilidade de recursos e a qualidade ambiental para as gerações futuras.

A indústria metalúrgica é um setor estratégico na economia portuguesa. Esta indústria compreende setores como: indústrias metalúrgicas de base, fabricação de produtos metálicos, fabricação de máquinas e equipamentos, entre outras.

Têm sido feitos muitos progressos nos últimos anos para a melhoria dos processos da indústria metalúrgica como por exemplo, a regulamentação sobre as descargas no meio ambiente que se tornou muito mais rigorosa. Esta indústria precisa de cumprir novas normas para diminuir a quantidade e o tipo de resíduos que produz e descarrega no meio ambiente (IAMS and WRTTF, 2012). Óleos industriais e lubrificantes são os principais resíduos descarregados.

Os óleos industriais são utilizados para otimizar o processo metalúrgico em processos como o torneamento, a perfuração e a trituração (Muszynski and Lebkowska, 2005). São comumente utilizados como fluidos refrigerantes e lubrificantes para aumentar a produtividade, prolongar a vida útil as ferramentas e evitar a corrosão. Estima-se que o consumo mundial anual de óleos industriais exceda os 2×10^9 L e, como os óleos industriais são previamente diluídos antes da sua utilização, isso consequentemente aumenta o volume final de resíduos (Cheng et al., 2005).

A adição de água faz dos óleos industriais um ambiente favorável para o crescimento biológico. Este crescimento microbiano resulta na contaminação por microrganismos, levando a riscos potenciais à saúde dos trabalhadores como infecções, inalação de aerossóis, ou o contato com biocidas utilizados para controlar o crescimento biológico, na deteriorização dos óleos e na formação de partículas e poeiras que afetam o desempenho das máquinas (Muszynski and Lebkowska, 2005).

A complexidade da composição destes resíduos criou imensas dificuldades para as empresas que lidam com este tipo de resíduos aquando da sua eliminação, tornando a deposição e eliminação destes óleos uma etapa desafiadora e dispendiosa (Cheng *et al.*, 2005). O grande volume de resíduos aquosos a transportar contém, por vezes, metais tóxicos provenientes dos processos de fabrico, tais como cobalto e chumbo, que são depositados no ambiente, juntamente com uma série de produtos químicos que apresentam grandes riscos ambientais tais como inibidores de corrosão, agentes anti espuma, agentes tensoativos.

Como os óleos industriais são utilizados por diversos tipos de indústrias, há uma grande quantidade e tipo destes a terem de ser tratados. Existem também diversos fatores a ter em conta aquando da escolha do método de tratamento que deve ser usado para os óleos industriais:

- O volume a tratar;
- As características do resíduo;
- A disponibilidade de descarga em esgoto (caso seja adequado);
- A disponibilidade e custo de transporte do resíduo;
- A disponibilidade de equipamentos e produtos químicos necessários ao tratamento;

- A responsabilidade;
- Os custos; e
- A aplicação de pré-tratamentos (caso seja necessário) (Technology and Foltz, 2003)

Convencionalmente, os óleos industriais usados são tratados por uma combinação de métodos físicos e químicos mas, com a apertada legislação, estas vias de tratamento já não são aceitáveis. Atualmente, o tratamento biológico tem sido cada vez mais adotado pois é uma alternativa que oferece um potencial de economia de custos (Cheng *et al.*, 2005).

Assim, os métodos para o tratamento dos óleos industriais usados podem ser divididos em 3 grupos principais: tratamento físico, tratamento químico e tratamento biológico.

O tratamento físico é adequado para o tratamento dos resíduos para eliminação e deposição. A evaporação é o processo mais vulgarmente utilizado para o tratamento de volumes pequenos ou moderados. Este método é eficaz pois utiliza o calor para evaporar a água e concentrar o óleo. A separação por membrana é outro tipo de tratamento utilizado. Existem dois tipos de separação por membrana: ultrafiltração e osmose inversa. O primeiro método utiliza uma membrana para separar o óleo e o material de peso molecular elevado da água para produzir um efluente de qualidade geralmente aceitável para a sua descarga no esgoto. A osmose inversa é um processo semelhante à ultrafiltração mas utiliza pressões mais elevadas e membranas semipermeáveis. Isto inverte o processo natural da osmose, fazendo a água fluir a partir do mais concentrado para a solução mais diluída. A incineração é utilizada como tratamento final de resíduos oleosos concentrados e perigosos.

O tratamento químico utiliza diversos produtos químicos inorgânicos (ex. sulfato de alumínio ou cloreto férrico) ou orgânicos (ex. polímeros aniónicos ou cationicos) para destabilizar emulsões de águas residuais oleosas. O tratamento químico pode ser usado para volumes de águas residuais muito elevados sendo geralmente mais rentável para grandes volumes a tratar. O tratamento químico é também eficaz para o tratamento e a remoção de metais.

O elevado conteúdo orgânico da maioria dos fluidos metalúrgicos torna-os bons candidatos para a sua degradação por bactérias. No entanto, o elevado teor em óleo desses fluidos elimina o uso do tratamento biológico como o método de tratamento primário. O tratamento biológico é um excelente tratamento "secundário ou terciário" de óleos industriais usados para reduzir os compostos orgânicos. No entanto, este processo é mais económico para grandes utilizadores, especialmente nos casos em que a descarga no esgoto não é uma opção (Technology and Foltz, 2003)

Contudo, o tratamento biológico também acarreta algumas dificuldades na operação dos bioreatores já que é necessário manter a estabilidade dos consórcios microbianos presentes nas lamas biológicas. Para resolver os possíveis problemas, devem ser considerados quatro aspetos: a composição dos óleos industriais usados e a sua biodegradabilidade; os compostos recalcitrantes existentes nos óleos e o seu impacto nos microrganismos; a natureza do consórcio microbiano; e os fatores de otimização como a temperatura e os requisitos de nutrientes e as condições de controlo do processo (Cheng *et al.*, 2005). Um grande número de estudos têm sido realizados acerca dos tipos de tratamento de óleos industriais e alguns exemplos desses tratamentos estão enunciados na tabela 1.

Tabela 1 - Tratamento de resíduos de óleos industriais (adaptado de Cheng *et al.*, 2005)

Sistema de tratamento	Fonte do resíduo	Referências
Leito fluidizado aeróbio – material de suporte: areia	General Motors, Sandusky, OH	(Sutton et al., 1985)
Lamas ativadas em suspensão	John Deere Dubuque Works, Iowa	(Polak, 1986)
Leito fluidizado aeróbio – material de suporte: carvão ativado	Resíduo de óleos industriais simulados	(Kim et al., 1989)
Leito fluidizado anaeróbio – material de suporte: carvão ativado	Resíduo de óleos industriais simulados	(Kim et al., 1992b)

Estes autores trabalharam em conjunto com a indústria automóvel, possivelmente por ser uma indústria que produz uma enorme quantidade deste tipo de resíduo, cuja produção variava entre 76 a 2839 m³/d. O reator leito fluidizado é geralmente acreditado para ser capaz de lidar com elevadas quantidades deste

efluente pois promove uma grande área superficial para o crescimento dos microrganismos (Cheng *et al.*, 2005).

Kim *et al.*, (1992), citados em Cheng *et al.*, 2005, são os primeiros a investigar quais das condições anaeróbias ou aeróbias são melhores para o tratamento deste resíduo. Todas as suas investigações foram realizadas com um efluente simulado. Segundo os seus estudos, concluíram que o tratamento aeróbio remove mais de 88% do CQO, contra 64% que é removido anaerobicamente. Os resultados indicam que o efluente final de um processo aeróbio deu um melhor desempenho.

Relativamente a processos de tratamento por acidificação anaeróbia, não existem estudos que utilizam óleos industriais usados para a produção de ácidos orgânicos voláteis (AOVs).

Capítulo 2: Revisão Bibliográfica

2.1 Digestão anaeróbia como um processo de valorização de resíduos orgânicos

A evolução da industrialização tem originado uma grande quantidade de efluentes, a maior parte deles, ricos em matéria orgânica que, se convenientemente tratados podem resultar numa fonte permanente de energia. É também um facto que estes efluentes são um impacto ambiental negativo associado à industrialização, mas este efeito pode ser minimizado e a energia pode ser aproveitada (Rajeshwari *et al.*, 2000).

O tratamento anaeróbio é considerado um processo de geração de energia, em contraste com o tratamento aeróbio que geralmente necessita de uma grande quantidade de energia para responder às necessidades de arejamento (Ersahin *et al.*, 2011).

Atualmente tem sido dada uma considerável atenção ao desenvolvimento de reatores para o tratamento anaeróbio de resíduos, levando à conversão de moléculas orgânicas em biogás. A eficiência do tratamento neste tipo de reatores depende de diversos parâmetros tais como a composição da efluente, especialmente a concentração de diversos iões e a presença de compostos tóxicos como o fenol. A temperatura e o pH são também parâmetros conhecidos que afetam o comportamento do reator já que interferem no grau de acidificação do efluente e na formação de produtos. Contudo, a digestão anaeróbia parece ser a opção mais adequada para o tratamento de efluentes com elevadas cargas orgânicas (Rajeshwari *et al.*, 2000).

A digestão anaeróbia é usada mundialmente como uma unidade de tratamento para resíduos industriais, agrícolas e municipais. Envolve a degradação e estabilização da matéria orgânica em condições anaeróbias por microrganismos e leva à formação de metano (CH_4) e de produtos inorgânicos como o dióxido de carbono (CO_2) (Kelleher *et al.*, 2000).

O processo de digestão anaeróbia oferece numerosas vantagens sendo melhor evidenciadas quando comparadas com os processos de tratamento aeróbio. Assim, nos processos de tratamento anaeróbio:

- Não é necessário nenhum mecanismo de arejamento, o que implica uma poupança de energia. Além disso, as elevadas produções de biogás em alguns casos, faz com que haja um aproveitamento de energia no decorrer do processo;
- É possível um elevado grau de estabilização dos resíduos (McCarty, 1964);
- Há uma baixa necessidade de nutrientes (McCarty, 1964);
- A produção de lamas em excesso é muito menor do que nos processos aeróbios o que implica grandes poupanças, dado que o custo de deposição das lamas é hoje um dos maiores custos das estações de tratamento de efluentes. As lamas produzidas em excesso estão, geralmente, sem organismos patogénicos, logo bem estabilizada e com boas características para utilização como condicionadores de solos;
- Um dos produtos finais da digestão anaeróbia é o metano, um gás que pode funcionar como fonte de energia renovável (McCarty, 1964);

Mas, para que um processo de tratamento anaeróbio tenha sucesso, existem desvantagens que têm de ser superadas a partir do dimensionamento do sistema. As desvantagens associadas ao processo da digestão anaeróbia prendem-se com o facto de:

- Ser requerida uma temperatura relativamente elevada, ou seja, é necessário uma fonte externa de calor para que o processo seja eficiente. Geralmente é necessário elevar a temperatura até 35°C (Ndon and Dague, 1997)
- Necessita de um maior período inicial para o desenvolvimento de biomassa necessária ao processo de tratamento (Metcalf & Eddy, 2003);

- O efluente após o tratamento anaeróbio necessita, por vezes, de um tratamento aeróbio para cumprir parâmetros de descarga no meio recetor. (Metcalf & Eddy, 2003).

2.2 Microbiologia e bioquímica do processo de digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é um processo biológico que envolve a degradação e estabilização de materiais orgânicos, sob condições anaeróbias, por uma comunidade complexa de microrganismos e que leva à formação de biogás (uma mistura de dióxido de carbono e metano) (Chen *et al.*, 2008). A estrutura reacional da digestão anaeróbia é caracterizada por 4 sequências principais de degradação, interligadas entre si pela existência de diferentes grupos tróficos de bactérias, que se desenvolvem em consórcio, de forma equilibrada e coordenada (O'Flaherty *et al.*, 2006).

A microbiologia e a bioquímica do processo são complexas devido à grande diversidade de caminhos metabólicos disponíveis para a comunidade microbiana. De facto, a degradação anaeróbia da matéria orgânica a metano e dióxido de carbono, envolve uma cadeia sequencial de percursos metabólicos e requer a ação combinada e coordenada de diferentes grupos tróficos de bactérias anaeróbias. As bactérias intervenientes no processo diferem consideravelmente umas das outras em termos de necessidades nutricionais, tolerância a valores distintos de pH e apresentam fisiologias, taxas de crescimento, cinéticas reacionais e respostas a condições ambientais adversas e distintas.

Este processo é normalmente descrito por quatro fases: hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese (figura 1).

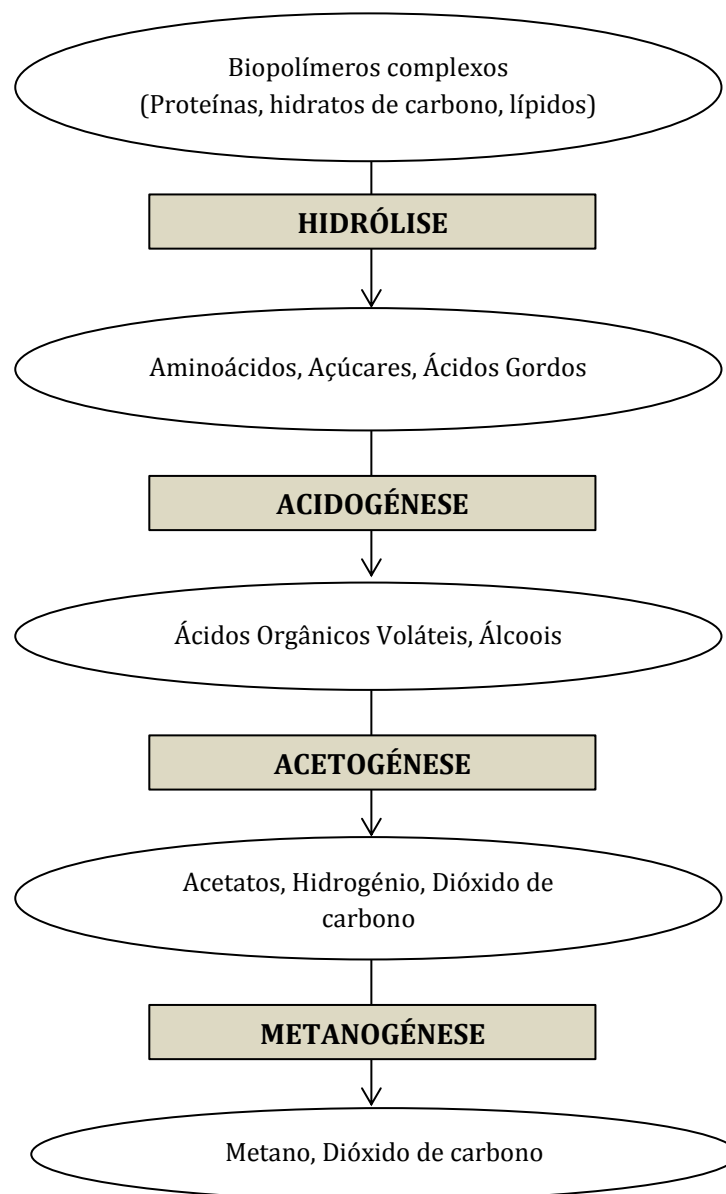


Figura 1- Esquema do processo da digestão anaeróbica detalhado por fases (adaptado de Alexiou, 1998)

2.2.1 Hidrólise

No início do processo, biopolímeros complexos como polissacarídeos, proteínas e lípidos, são primeiramente hidrolisados por enzimas formando os açúcares, aminoácidos e ácidos gordos – Hidrólise (Yu and Fang, 2001). Este passo é realizado por uma variedade de bactérias através da libertação de enzimas extracelulares que residem em estreita proximidade com as bactérias (Burke, 2001).

2.2.2 Acidogénese

A acidogénese é a fase onde os produtos gerados pela hidrólise são convertidos em moléculas mais simples com baixo peso molecular como ácidos orgânicos voláteis (ácido acético, propiónico, butírico, etc), álcoois, aldeídos e outros gases como CO₂ e H₂. Mudança nos níveis de AOV que são formados mostra a instabilidade do processo da digestão anaeróbia.

A acidificação é realizada por um grupo muito diversificado de bactérias, a maioria dos quais são estritamente anaeróbias. O número e a diversidade de espécies bacterianas acidogénicas envolvidas no processo dependem muito da composição do substrato (Ahring *et al.*, 1995).

2.2.3 Acetogénese

Os produtos da acidogénese são posteriormente oxidados a acetato, hidrogénio e CO₂ na etapa denominada por acetogénese, sendo esta considerada como o elo de ligação entre as fases iniciais da digestão anaeróbia e a fase final, que culmina com a produção de metano. A oxidação dos AOV é levada a cabo pelas chamadas bactérias acetogénicas produtoras obrigatórias de hidrogénio (do inglês *obligate hydrogen producing acetogens*, OHPA). As transformações acetogénicas levadas a cabo por estas bactérias são extremamente dependentes da pressão parcial de hidrogénio (pH₂) no meio, pelo que só se desenrolam se houver um mecanismo sumidouro do hidrogénio que é produzido durante a oxidação dos produtos da acidogénese. Por isso, nesta etapa é bastante importante que atividades metabólicas

das bactérias OHPA ocorram em associação sintrófica com, por exemplo, as bactérias metanogénicas hidrogenofílicas que utilizam H_2 para produzir CH_4 (O'Flaherty *et al.*, 2006 ; Pohland, 1992).

2.2.4 Metanogénese

Na última etapa da digestão anaeróbia, a metanogénese, o metano é formado por bactérias metanogénicas, estritamente anaeróbias, pertencentes ao reino das Arqueobactérias e que se dividem em dois grupos: hidrogenofílicas que formam o metano através da redução de H_2/CO_2 e as metanogénicas acetoclásticas que geram metano por descarboxilação do acetato. As metanogénicas acetoclásticas são consideradas a espécie mais importante nesta etapa pois 70% do metano formado na digestão anaeróbia é através destas (O'Flaherty *et al.*, 2006).

2.3 Influência dos fatores ambientais

O processo de digestão anaeróbia é significativamente afetado pelas condições de operação. Para assegurar a eficiência e estabilidade de qualquer processo biológico é essencial que as exigências ambientais dos microrganismos tais como nutrientes, temperatura, pH, sejam devidamente preenchidas ou pelo menos garantido que estes parâmetros ambientais se mantenham dentro de valores que não comprometam significativamente o processo biológico. Por outro lado, é também importante garantir que o processo não é afetado pela presença de substâncias que possam induzir inibição da atividade do consórcio microbiano.

2.3.1 Temperatura

A temperatura é um dos parâmetros que mais influencia o processo de digestão anaeróbia. Geralmente consideram-se três gamas de temperatura: gama psicrófila ($T < 20^{\circ}\text{C}$), gama mesófila ($20^{\circ}\text{C} < T < 42^{\circ}\text{C}$) e gama termófila ($T > 42^{\circ}\text{C}$). Variações de temperatura são bem aceites pelas bactérias anaeróbias desde que não excedam o limite superior definido pela temperatura a que a taxa de decomposição começa a exceder a taxa de crescimento (Rajeshwari *et al.*, 2000).

A gama da temperatura mesófila tem sido muito utilizada no processo de digestão anaeróbia, mostrando um bom desempenho operacional. A gama termófila também tem sido adotada para a digestão anaeróbia mostrando várias vantagens, tais como um aumento da taxa de destruição de sólidos orgânicos, melhoria na separação sólido-líquido e o aumento da destruição de organismos patogénicos. Estes sistemas suportam efluentes com elevadas cargas orgânicas, têm uma taxa de crescimento superior à dos sistemas mesofílicos e a taxa de produção de metano também é superior. Contudo, o uso da digestão anaeróbia termófila é limitado porque existem algumas desvantagens da sua utilização tais como a baixa qualidade do sobrenadante e a fraca estabilidade do processo (Kim *et al.*, 2002)

Em processos acidogénicos, existem algumas publicações que comparam as duas gamas de temperatura. Yu *et al.* (2002) estudaram a influência da temperatura na acidogénese de um efluente sintético de lacticínios em dois reatores UASB. Para as temperaturas testadas (37°C e 55°C) e a pH constante (5,5) não observaram diferenças ao nível do grau de acidificação atingido, nem em termos de remoção da carência química de oxigénio para nenhuma das cargas orgânicas testadas (4 a $24 \text{ g CQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$): as condições termofílicas e as mesofílicas refletiram-se em variações de 1 a 7% no grau de acidificação. Alexiou & Anderson (2001) avaliaram a acidificação de efluentes de café numa gama de temperaturas de 37°C a 65°C (pH=4,5). Estes autores concluíram que o aumento da temperatura não melhorava o grau de acidificação atingido e ainda que a 55°C o grau de acidificação diminuía em cerca de 42%.

Assim, nos processos acidogénicos a temperatura não é um fator tão relevante como nos processos anaeróbios convencionais.

2.3.2 pH

O valor do pH de um reator depende muito das condições ambientais impostas e da natureza do efluente a tratar. A maioria dos microrganismos envolvidos nas fases da degradação anaeróbia apresentam atividades máximas para valores de pH próximos da neutralidade e são sensíveis a variações de pH, mas nem todos os grupos tróficos apresentem o mesmo grau de sensibilidade (Pohland, 1992). A gama de pH ótimo para as bactérias metanogénicas é 6.8-7.2 enquanto para as bactérias acidogénicas, um pH mais ácido é desejável, sendo também mais tolerantes a variações de pH (Rajeshwari *et al.*, 2000). Um valor de pH muito baixo pode no entanto contribuir para a extinção do processo.

Em relação à fase acidogénica, Bengtsson *et al.*, 2008 estudaram a influência do pH no tratamento de um efluente de uma indústria de pasta para papel. Fizeram diversas experiências realizadas com pH diferente mas com tempo de retenção igual (48 horas). A produção de AOV é dramaticamente reduzida para pH abaixo de 5,5. O pH ótimo, no que diz respeito à quantidade de AOV produzida, situa-se entre 5,5-6. Nesta situação, o grau de acidificação é de 76%. Outros estudos (Zoetemeyer *et al.*, 1982; Attal *et al.*, 1986; Horiuchi *et al.*, 2002) dão conta da influência do pH, não tanto como aspeto inibidor do processo de acidificação de substratos, mas como condicionador da distribuição dos produtos resultantes da acidificação.

Assim sendo, verifica-se que o efeito do pH depende da composição do substrato a ser degradado e dos produtos finais que se pretende obter.

2.3.3 Nutrientes

Os processos anaeróbios são caracterizados por reduzidas produções celulares, pelo que as necessidades em termos de nutrientes são consequentemente mais baixas em comparação com sistemas aeróbios (Alexiou, 1998).

As bactérias que intervêm no processo de digestão anaeróbia requerem micronutrientes (ferro, níquel, cobalto, zinco, manganês e cobre) e macronutrientes (azoto, fósforo, enxofre, potássio, cálcio e magnésio) para um crescimento ótimo. Embora estes elementos sejam necessários em quantidades extremamente pequenas,

a falta deles provoca um efeito adverso no crescimento dos microrganismos e no desempenho das suas funções (Rajeshwari *et al.*, 2000).

Os nutrientes de maior importância para a população microbiana anaeróbia são o azoto e o fósforo. A principal fonte de azoto nos efluentes é o ião amónio resultante da hidrólise de proteínas ou da ureia. Quando o efluente não possui fósforo suficiente, este pode ser adicionado ao processo na forma de ácido fosfórico ou sal de fosfato (Grobicki, 1997).

2.3.4 Toxicidade e inibição

As substâncias tóxicas são muitas vezes a principal causa do insucesso do processo de digestão anaeróbia. O conhecimento do grau de toxicidade e da origem e dos possíveis contaminantes presentes na água residual é primordial para a eficiência do tratamento anaeróbio. Uma substância é inibidora/tóxica se provocar mudanças adversas na população microbiana ou inibir o seu crescimento. A inibição/toxicidade é indicada por uma diminuição, em estado estacionário, da produção de metano e um aumento da acumulação de ácidos orgânicos (Chen *et al.*, 2008).

A amónia é considerada a principal substância inibidora do processo de digestão anaeróbia. É produzida a partir da decomposição biológica da matéria azotada, principalmente sob a forma de proteínas e ureia. De entre todas as bactérias presentes no processo da digestão anaeróbia, as bactérias metanogénicas são as menos tolerantes, podendo mesmo cessar o seu crescimento devido à presença de amónia (Chen *et al.*, 2008).

O sulfato é um composto inibidor do processo e constituinte muito comum das águas residuais industriais. Em condições anaeróbias, o sulfato é reduzido a sulfureto por ação das bactérias sulfato redutoras. Duas fases de inibição existem como um resultado da redução de sulfato: supressão da produção de metano devido à competição das bactérias sulfato redutoras por substratos orgânicos e inorgânicos; toxicidade causada aos diferentes grupos tróficos anaeróbios devido à formação de ácido sulfúrico (Chen *et al.*, 2008).

Os íons metálicos tais como o sódio, potássio, cálcio, magnésio, estão presentes nos efluentes. Estes são compostos essenciais para o crescimento microbiano mas podem também ser um inibidor do processo. É necessário que estes íons estejam presentes em concentrações moderadas para poderem estimular o crescimento (Chen *et al.*, 2008).

Os metais pesados são tóxicos para os microrganismos anaeróbios, mesmo a baixas concentrações. Os mais comuns são o crómio, ferro, cobalto, cobre, zinco, cádmio e níquel. A característica que diferencia estes metais de outras substâncias tóxicas é que estes não são biodegradáveis e podem acumular-se até concentrações consideradas bastante perigosas (Chen *et al.*, 2008).

Uma grande variedade de substâncias orgânicas pode também inibir o desenvolvimento dos processos anaeróbios. Dessas substâncias fazem parte compostos alifáticos halogenados, aromáticos, clorofenóis, ácidos gordos de cadeia longa e compostos à base de lenhina. A toxicidade de cada substância depende da sua concentração e do tempo de exposição ao tóxico, do tipo de alimentação e da temperatura (Chen *et al.*, 2008).

2.4 Aplicação da fase acidogénica do processo anaeróbio para obtenção de produtos com valor

A etapa acidogénica do processo de digestão anaeróbia tem vindo a despertar interesse no meio da comunidade científica. Com base em diversos estudos, tornou-se perceptível a capacidade das bactérias acidogénicas se desenvolverem em certas condições ambientais que, para outro tipo de bactérias, como por exemplo as metanogénicas, seriam prejudiciais (Fang e Yu, 2002).

Atualmente, o interesse pela produção de combustíveis alternativos aos fósseis tem crescido exponencialmente, em particular no que diz respeito à produção de hidrogénio. O hidrogénio tem boas perspetivas como energia alternativa, que poderia resolver muitas preocupações sobre a poluição ambiental (Cheong & Hansen, 2006). Sendo o H₂ um dos produtos resultantes da acidificação anaeróbia, o interesse pelo estudo deste mecanismo bioquímico, no sentido de definir condições ótimas para aplicação a uma produção biológica de H₂ à escala industrial, tem sido

intensamente estudada. Outros compostos como os ácidos orgânicos voláteis também produzidos durante a fase acidogénica podem ser utilizados como substrato para a produção biológica de polihidroxialcanoatos (PHA) que são polímeros de síntese biológica com propriedades semelhantes às dos plásticos convencionais.

Os produtos da acidogénese podem servir de substrato para a produção de polihidroxialcanoatos (PHA). Estes poliésteres são assim gerados a partir de recursos renováveis e são completamente biodegradáveis. Devido às suas propriedades, os PHA's poderão vir a substituir os produtos químicos à base de petróleo utilizados na produção de plásticos (Bengtsson et al., 2008).

2.4.1 Aplicação da fase acidogénica no tratamento de diferentes tipos de efluentes

Nas aplicações convencionais de processos de digestão anaeróbia, as bactérias acidogénicas e metanogénicas são mantidas juntas no mesmo reator, existindo um delicado equilíbrio entre estes dois grupos de organismos já que estes diferem largamente um do outro em termos fisiológicos, necessidades nutricionais, taxas de crescimento e sensibilidade a condições ambientais (Demirel & Yenigün, 2002).

Como forma de ultrapassar muitos dos problemas operacionais dos processos de digestão anaeróbia, Pohland e Gosh em 1971 (citados em Demirel & Yenigün, 2002) propuseram a separação física dos microrganismos intervenientes no início da digestão anaeróbia (hidrólise e acidogénese) dos microrganismos acetogénicos e metanogénicos. Esta separação em dois reatores de funcionamento em série permitia impor condições operacionais distintas, de acordo com as características dos grupos tróficos presentes em cada reator como estratégia de otimização do processo geral da digestão anaeróbia (Demirer & Chen, 2005). O processo de digestão anaeróbia em duas fases é particularmente adequado para águas residuais contendo altas concentrações de sólidos orgânicos em suspensão, tais como águas residuais municipais e industriais (Demirel et al., 2005).

Para que a acidificação seja eficiente, é necessário que as condições sejam as ideais para a produção dos ácidos orgânicos voláteis. Assim, em diversos estudos são

tidos em conta os parâmetros que mais afetam a acidogénese tais como o substrato a ser utilizado, o pH, a temperatura e o tempo de retenção hidráulico.

Fang e Yu (2002) estudaram a influência do tempo de retenção hidráulico (TRH) e da concentração de gelatina presente num efluente, no processo da sua acidificação, sob condições mesofílicas. O estudo foi realizado durante 214 dias, num reator anaeróbio de fluxo ascendente com volume de 2,8 litros. O reator operou a pH de 5,5 e a uma temperatura de 37°C. As lamas adicionadas ao reator para o arranque eram provenientes de um outro reator que tratava efluentes de laticínios sob condições metanogénicas e a concentração adicionada foi de 10,8 gSSV.L⁻¹. O estudo dividiu-se em duas fases: na primeira manteve-se o CQO do efluente constante, igual a 4 gCQO.L⁻¹, e o TRH foi diminuindo de 24 horas para 16, 12, 8, 6, e 4 horas; na segunda fase manteve-se o TRH igual a 12 horas e aumentou-se o CQO de 2 gCQO.L⁻¹ para 9, 15, 20 e 30 gCQO.L⁻¹. O reator operou durante 33-44 dias.

Os resultados obtidos mostram que a degradação da gelatina aumentou com o aumento do TRH, passando de 84,1% para o TRH=2h para 89,6% para o TRH=24h, e diminuiu quando se aumentou a concentração de gelatina no efluente, sendo de 65,2% para CQO= 2 g CQO/L e 51,9% para CQO=30 g CQO/L. A produção de AOVs e álcoois diminuiu com o aumento do TRH mas aumentou com o aumento da carga orgânica. Os produtos finais obtidos na acidogénese em maior quantidade foram o acetato e o propionato.

Bengtsson *et al.* (2008) realizaram um estudo no qual analisaram a capacidade de quatro efluentes para converter a matéria orgânica em AOV's, na etapa da acidogénese, para posteriormente servirem de substrato à produção de PHA's. Dois dos efluentes são provenientes de uma indústria de pasta para papel e foram sujeitos a valores de pH constantes e iguais a 6. Um outro efluente proveniente da mesma indústria e um efluente proveniente de uma indústria de laticínios foram sujeitos a valores de pH que variaram de 3.5 a 6, com um tempo de retenção hidráulico variável de 8 a 95 horas.

Verificaram que os quatro efluentes produziam uma quantidade significativa de AOVs, nomeadamente acetato, propionato e butirato. Contudo, a composição de AOVs foi significativamente afetada pelo tempo de retenção hidráulico e pelo pH. Nos dois últimos efluentes descritos acima, observou-se que quando o tempo de retenção

hidráulico foi de 10h, a produção de butirato diminuiu e a produção de propionato aumentou. Relativamente ao pH, no efluente de laticínios, constatou-se que quando este aumentou de 5.25 para 6 a produção de acetato e butirato diminui e a produção de propionato aumentou. No efluente de pasta para papel, à medida que o pH aumentou de 3,5 a 6, as produções de butirato e propionato foram aumentando.

Capítulo 3: Objetivos do trabalho

As questões ambientais têm-se revelado um tema de interesse crescente, ocupando um lugar de destaque nos novos projetos de desenvolvimento e nas preocupações com a qualidade de vida presente e futura.

As indústrias são responsáveis pela descarga de toneladas de resíduos no ambiente o que provoca diversos impactos negativos. Por este motivo, um grande interesse tem sido depositado no aproveitamento de resíduos industriais com o objetivo de reduzir o impacto ambiental da atividade e ao mesmo tempo obtendo a valorização do resíduo quer como uma fonte alternativa de energia quer na produção de novos materiais que podem, gradualmente substituir os derivados da petroquímica.

Com o avanço da ciência e tecnologia, é possível que, através de processos de tratamento biológicos, um efluente ou resíduo orgânico seja aproveitado para a criação de diferentes produtos com valor energético ou económico, que podem substituir diversos produtos sintéticos, produzidos à base de petróleo. Estes processos além de trazerem a vantagem de criação de novos produtos, que têm a vantagem de serem biodegradáveis, são também uma maneira de resolver a problemática de deposição e eliminação de resíduos perigosos.

O objetivo principal deste trabalho é verificar a aplicabilidade do processo de acidificação anaeróbia como um processo de valorização de óleos industriais usados através da produção de ácidos orgânicos voláteis (AOVs). A otimização deste processo, pode ser obtida variando diversas condições de operação dos reatores como a carga orgânica, a alcalinidade e o pH. O tratamento dos óleos industriais utilizado para a obtenção de AOVs possibilita que este tipo de resíduo seja aproveitado como matéria-prima, especialmente na geração de produtos com valor (CH_4 , PHA, H_2).

Capítulo 4: Metodologia

4.1 Descrição da montagem laboratorial

Para o estudo da acidificação anaeróbia como um processo de valorização de óleos industriais usados, montou-se uma instalação experimental constituída por 4 reatores descontínuos que operam num banho térmico à temperatura de 37°C (figura 2). De modo a garantir que a temperatura do banho térmico permaneça constante, são colocados 4 termostatos submersos.

Os reatores utilizados são de vidro, com capacidade de 2 litros (figura 3) e possuem uma tampa com várias saídas sendo utilizadas duas delas (figura 4). Numa dessas saídas foi colocado um tubo para a extração de amostras do conteúdo do reator, que posteriormente servirão para a determinação de parâmetros como: Carência Química de Oxigénio solúvel (CQO_s), pH e ácidos orgânicos voláteis (AOVs); o outro tubo é utilizado para a recolha do biogás produzido, e está ligado a um borbulhador com uma altura de líquido de cerca de 2 centímetros para evitar a entrada de ar no reator. Após passar o borbulhador, o gás produzido desloca um volume de água de um balão, permitindo a contabilização do volume de biogás produzido. A tubagem de saída do biogás possui ainda um sistema de amostragem logo após a saída do reator, permitindo a recolha, com uma seringa, de amostras para análise dos constituintes presentes no biogás.



Figura 2 - Instalação experimental



Figura 3- Reator de vidro com capacidade de 2 litros

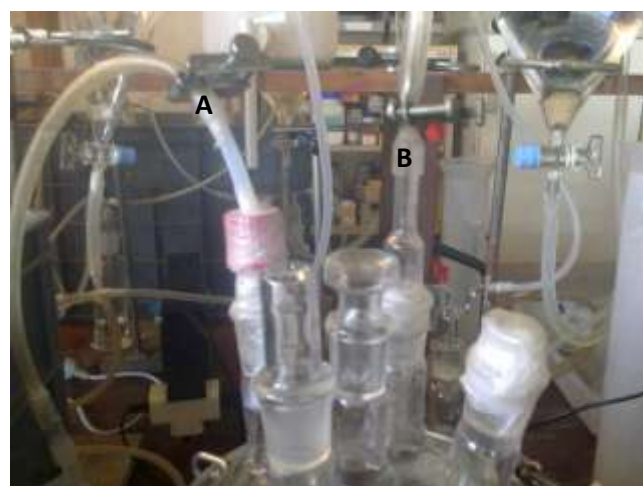


Figura 4 - (A) - tubo do biogás; (B) - tubo da amostra

4.2 Condições operacionais e de monitorização

O inóculo (lamas biológicas) utilizado nos ensaios experimentais proveio de um digestor anaeróbio do Sistema Municipal de Saneamento da Ria de Aveiro (SIMRIA), que efetua o tratamento de efluentes urbanos, domésticos e industriais. Cada reator foi inoculado com uma concentração de lamas anaeróbias de 2 g SSV/L, em condições anaeróbias e mesofílicas.

O substrato estudado consiste num óleo industrial usado proveniente de uma empresa de moldes. Estes óleos são retirados de diversos equipamentos que fazem essencialmente furação durante o processo de fabrico de peças/moldes.

A alimentação aos reatores foi feita com uma quantidade conhecida de substrato e lamas à qual se juntaram as soluções de micronutrientes e de macronutrientes sendo adicionadas na proporção de 2 ml da solução de macronutrientes por litro de alimentação e 1 ml da solução de micronutrientes por litro de alimentação. A constituição das soluções anteriormente citadas encontra-se em anexo (Anexo A).

Adicionou-se também uma quantidade conhecida de uma solução alcalina de NaHCO_3 preparada de modo a fornecer ao sistema alguma capacidade tampão. Por fim, adicionou-se água proveniente da rede municipal para perfazer o volume total do reator (2 L).

Consoante as condições descritas anteriormente, foram realizados três ensaios com diferentes razões de carga mássica (F/M) e de alcalinidades, como é descrito na tabela 2.

Tabela 2 - Matriz experimental

Razão F/M (g CQO/g SSV)	Alcalinidade (g CaCO ₃ /L)			
	0,5	1	1,7	2
0,5		X		
1		X		
1,5		X	X	
2		X		
2,5	X		X	X
3				X
4				X

O tempo de operação dos reatores foi de 15 dias. De forma a controlar o desempenho dos reatores ao longo do período de operação, foram monitorizados vários parâmetros de acordo com a periodicidade apresentada na tabela 3.

Tabela 3 - Plano de monitorização dos reatores

Periodicidade (dias)	Parâmetros monitorizados
0	pH; CQO _s ; CQO _t ; SST; SSV; AOVs; Alcalinidade
1	pH; CQO _s ; AOVs; biogás
2	pH; CQO _s ; AOVs; biogás
5	pH; CQO _s ; AOVs; biogás
7	pH; CQO _s ; AOVs; biogás
9	pH; CQO _s ; AOVs; biogás
12	pH; CQO _s ; AOVs; biogás
15	pH; CQO _s ; CQO _t ; SST; SSV; AOVs; Alcalinidade

As amostras eram retiradas com recurso a uma seringa de plástico, extraindo-se 10 ml do conteúdo do reator que era conservada no frio (a 4°C), para posteriormente se proceder à determinação das análises necessárias.

4.3 Metodologia analítica

4.3.1 Ácidos Orgânicos Voláteis (AOVs)

As amostras destinadas à quantificação dos AOVs foram previamente filtradas, acidificadas com ácido fórmico (1:10 (v/v)) e refrigeradas a 4°C em frascos de polietileno, até serem analisadas.

Os AOVs foram determinados por cromatografia gás-líquido, com recorrência ao cromatógrafo Chrompack, modelo CP9001 (figura 5). As condições de operação do cromatógrafo estão identificadas na tabela 4.



Figura 5 - Cromatógrafo Chrompack, modelo CP9001

Tabela 4 - Condições de operação do cromatógrafo

Tipo e caudal de gases	Hélio (gás de arraste): Q= 8 ml/min Azoto (gás de make-up): Q= 30 ml/min Hidrogénio (gás para a chama): Q= 30 ml/min Ar (gás para a chama): Q= 300 ml/min
Características da coluna	Coluna Chrompack CO-sil5 CB (25 m ×0,53 mmID)
Temperaturas	Detetor: 300°C; Injetor: 270°C; Coluna: 290°C; Forno: 70°C
Programa de temperaturas	70°C (1min); rampa de 20°C min ⁻¹ ; 100°C (1,5min); rampa de 10°C min ⁻¹ ; 140°C (2 min)
Volume de amostra	0,5 µL
Software de integração	Jasco-Borwin (1998), versão 1.50

Após a calibração do aparelho com padrões mistos de concentração conhecida, é estabelecida uma relação entre a área de cada pico do cromatograma e a concentração de AOV correspondente, possibilitando desta forma a identificação e quantificação de cada AOV. A cada padrão foi adicionado ácido fórmico na proporção de 1:10 (v/v), para que a matriz dos padrões fosse, tanto quanto possível, idêntica à matriz das amostras.

Na figura 6, está representado um cromatograma típico onde é possível identificar e quantificar a composição de sete AOVs (acético, propiônico, iso-butírico, n-butírico, iso-valérico, n-valérico e n-capróico).

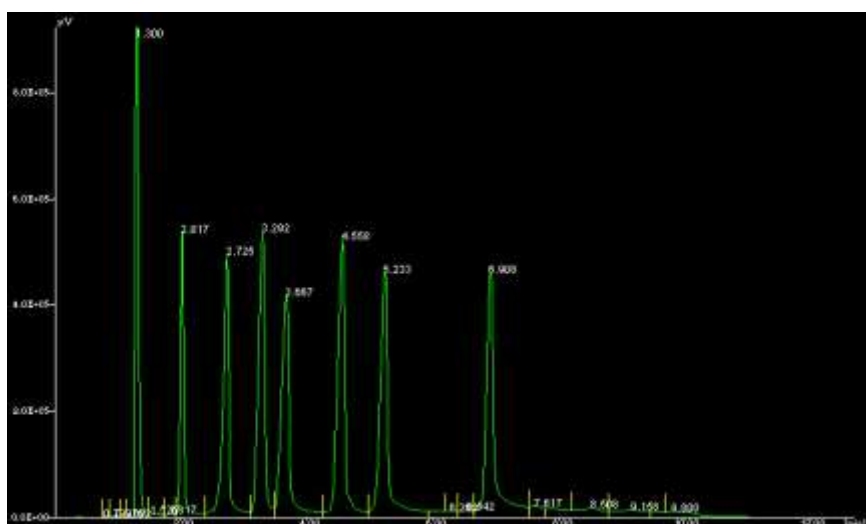


Figura 6 - Exemplo de cromatograma

4.3.2 Sólidos suspensos totais (SST) e Sólidos suspensos voláteis (SSV)

Para proceder à determinação do teor de SST e SSV, os filtros utilizados foram calcinados (filtros Reeve Angels 403 e poro $\emptyset = 0,45 \mu\text{m}$), determinando-se posteriormente a tara ($m_{\text{cadinho}} + \text{filtro}$) (balança Precisa XB 120A: Max. 120g; min. 0,01g, desvio padrão=0,0001g; erro padrão=0,001g).

Para a determinação do teor de SST, correspondente à componente orgânica e inorgânica do efluente, procedeu-se à filtração de um volume conhecido de amostra (5 ml). O resíduo contido no filtro foi seco na estufa a 105°C durante 24 horas sendo posteriormente pesado (método 2540 D, APHA (1998)). A fração volátil do teor dos

SST (SSV), correspondente à componente orgânica, foi determinada por calcinação a 550°C durante 2 horas, do resíduo obtido por filtração e sua posterior pesagem (método 2540 E, APHA (1998). Todas as amostras foram sempre realizadas em triplicado por reator.

Usaram-se as seguintes fórmulas na quantificação dos SST e dos SSV:

$$SST \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{m_{\text{cadinho+filtro+amostra seca}} - m_{\text{cadinho+filtro}} (mg)}{V_{\text{amostra}} (L)}$$

$$SSV \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{m_{\text{cadinho+filtro+amostra seca}} - m_{\text{cadinho+filtro+amostra calcinada}} (mg)}{V_{\text{amostra}} (L)}$$

4.3.3 pH

O pH foi determinado em 10 ml de amostra agitada mecanicamente. Usou-se um elétrodo de pH (Consort C-515) calibrado semanalmente com soluções tampão comerciais de pH=4 e pH=7 (Panreac).

4.3.4 Alcalinidade

A alcalinidade foi determinada pelo método 2320 da 18ª edição do Standard Methods (1992) (APHA, 1992), usando o aparelho portátil Consort C-515 para medir a quantidade de uma solução de ácido forte (HCl) de concentração conhecida necessária para titular 50 ml de amostra até se atingir o valor de pH=4,5. O teor de alcalinidade medido como carbonato de cálcio na amostra, em mg/L, é dado por:

$$Alcalinidade \left(\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L} \right) = \frac{V_{HCl}(ml) * N_{HCl} \left(\frac{mol}{L} \right) * 50000 \left(\frac{mg}{mol} \right)}{V_{amostra}(ml) * 10^{-3}}$$

4.3.5 Biogás

A composição do biogás foi determinada por cromatografia gasosa num cromatógrafo gasoso, da marca SRI, modelo 8610 C, equipado com detetor de condutividade térmica, representado na figura 7. Este equipamento forneceu valores relativamente à percentagem (v/v) de metano (CH_4), de dióxido de carbono (CO_2) e de outros componentes gasosos (N_2 , H_2 , H_2S , etc.). Na tabela 5 estão apresentadas as condições de operação do cromatógrafo.



Figura 7 - Cromatógrafo de biogás, modelo 8610C

Tabela 5 - Condições de operação do cromatógrafo gasoso

Tipo e caudal de gases	Hélio (gás de arraste); $Q=10 \text{ ml min}^{-1}$
Características da coluna	Coluna Capilar com 0,53 mm de diâmetro interno
Temperaturas	Forno: 60°C , durante 10 min
Volume de amostra	1 ml
Software de integração	PeaK Simple (2004), versão 3.29

A figura 8 apresenta um exemplo de um cromatograma obtido pela análise de uma amostra.

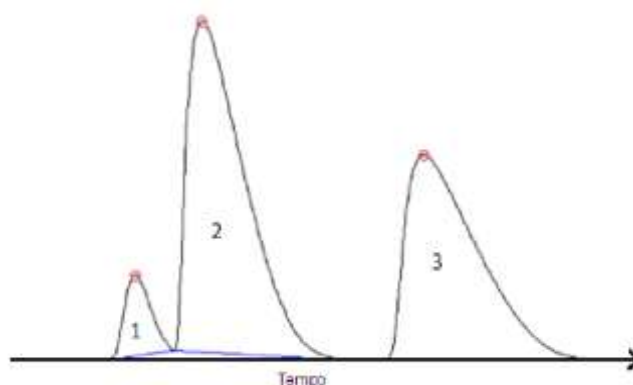


Figura 8 - Exemplo de cromatograma fornecido pelo cromatógrafo gasoso

No cromatograma é possível identificar 3 picos aos quais corresponde: 1 - outros componentes gasosos (N_2 , H_2 , H_2S , etc.); 2 - CH_4 ; 3 - CO_2 . O aparelho foi calibrado com padrões gasosos de composição conhecida (100% CO_2 e 100% CH_4), usando um padrão misto com uma mistura gasosa de 70% CH_4 e 30% CO_2 . Para converter a área de cada pico do cromatograma em % de composição de gás, foram usadas as seguintes relações obtidas pela calibração:

$$\% CH_4 = 1.01515 \times \left(\frac{Área_{CH_4}}{Área_{Total}} \right) \times 100$$

$$\% CO_2 = 0.9955 \times \left(\frac{Área_{CO_2}}{Área_{Total}} \right) \times 100$$

A presença de outros compostos no biogás (N_2 , H_2 , H_2S , etc.) foi estimada de acordo com a expressão seguinte:

$$\% \text{ outros compostos} = 100 - (\% CH_4 + \% CO_2)$$

4.3.6 Carência Química de Oxigênio (CQO)

A Carência Química de Oxigênio (CQO) permite quantificar a quantidade de oxidante químico necessário para reagir, em condições controladas, com a fração orgânica e inorgânica da amostra, passível de ser oxidada por via química. A quantidade de oxidante gasto durante a reação de oxidação é expressa em termos de oxigênio.

Neste trabalho, para quantificar a CQO das amostras analisadas utilizou-se o método do refluxo fechado com determinação espectrofotométrica (método 5220 D descrito em APHA (1998)). Neste método analítico, a amostra é oxidada com uma quantidade em excesso de dicromato de potássio (oxidante químico), em condições ácidas. Este método apresenta uma gama de medição até 900 mg O₂.L⁻¹, pelo que amostras que apresentaram teores de CQO mais elevados precisaram de ser diluídas, antes de serem analisadas.

A digestão da amostra foi realizada com dicromato de potássio na presença de ácido sulfúrico (para proporcionar condições ácidas), sulfato de prata (para promover a oxidação de álcoois e ácidos de cadeia longa) e de sulfato de mercúrio (para eliminar a interferência dos cloretos), durante duas horas, a 150°C. Após arrefecimento até à temperatura ambiente, o excesso de dicromato de potássio que não reagiu foi determinado por via espectrofotométrica. Foi medida a absorvância das amostras digeridas, a um comprimento de onda de 600 nm utilizando um espectrofotómetro (marca Aqualytic, modelo PC023212) o que permitiu também a conversão da absorvância da amostra em concentração (mg O₂ L⁻¹) através da reta de calibração interna do aparelho.

Sempre que se pretendeu avaliar a carência química de oxigênio relativa à fração solúvel de uma amostra (CQO_s), procedeu-se previamente à sua filtração com o mesmo papel de filtro utilizado nas análises dos SST e SSV. Todas as determinações que envolveram a quantificação do teor de CQO foram realizadas em triplicado. Quando se justificou a preservação das amostras, esta foi realizada em frascos de polietileno, após a adição de H₂SO₄ concentrado até pH_{amostra} <2, procedendo-se posteriormente à refrigeração da amostra acidificada (APHA, 1998).

Capítulo 5: Apresentação e discussão dos resultados

5.1 Caracterização do inóculo e do substrato

5.1.1 Inóculo

O inóculo utilizado nos ensaios efetuados proveio de um digestor anaeróbio do Sistema Municipal de Saneamento da Ria de Aveiro (SIMRIA) que efetua o tratamento conjunto de efluentes urbanos, domésticos e industriais.

Antes de serem utilizadas nos reatores, as lamas foram previamente lavadas com água da rede municipal e sedimentadas durante 48 horas, por ação da gravidade, sendo depois decantadas. Imediatamente antes de se proceder à sua caracterização, estas foram devidamente homogeneizadas.

Foi feita a caracterização da biomassa de modo a determinar os volumes a utilizar em cada um dos ensaios. Para o efeito foram monitorizados os seguintes parâmetros: CQOs, SST, SSV e pH (tabela 6).

Tabela 6 - Caracterização do inóculo utilizado

Parâmetro	Lamas
CQOs (g/L)	0,4 - 0,6
SST (g/L)	17 - 24
SSV (g/L)	12 - 18
%SSV	67 - 75
pH	7,20 - 7,34

5.1.2 Substrato

Os óleos industriais usados utilizados neste estudo são provenientes de uma fábrica de moldes. São retirados de diversos equipamentos que fazem essencialmente furação durante o processo de fabrico de peças. As máquinas em causa são fresadoras e mandriladoras. Estes óleos não foram sujeitos a qualquer tratamento após a sua extração das máquinas. Na tabela 7, é apresentada a caracterização desses óleos.

Tabela 7 - Caracterização dos óleos industriais

Parâmetro		Substrato
CQO _T (g/L)		14,5
CQO _s (g/L)		6,1
pH		7,10
AOVs (mg/L)	Ác. Acético	34
	Ác. Propiónico	34
	Ác. i-butírico	37
	Ác. n-butírico	n.d.
	Ác.- i-valérico	n.d.
	Ác. n-valérico	n.d.
	Ác. n-capróico	78

5.2 Análise do funcionamento dos reatores

Ao longo do período de trabalho experimental, foram operados 10 reatores descontínuos com diferentes características e em ensaios distintos, conforme as condições experimentais descritas na tabela 2. Os resultados de evolução temporal dos parâmetros monitorizados são apresentados e descritos em seguida, onde é analisada graficamente a evolução do CQO_s e a variação do pH no reator, a produção total e a composição individual de AOVs, o volume de biogás produzido e a percentagem de CH₄ obtida.

Como todos os reatores se comportaram de forma muito semelhante, será apresentada apenas a evolução temporal dos parâmetros de um dos reatores.

5.2.1 Evolução temporal do CQO_s, pH e AOVs

O tempo total de operação de cada reator foi de 15 dias, onde se verificou um período inicial de 2 dias, com uma adaptação da biomassa às condições impostas, obtendo-se alguma variação dos parâmetros analisados.

O máximo de produção de AOVs em todos os reatores dá-se entre o dia 7 e o dia 12. No estudo das razões F/M mais baixas (0,4, 0,6 e 1 g CQO/g SSV), verificou-se que a produção máxima de AOVs ocorreu mais tarde, por volta do dia 12. Com o aumento da razão F/M (2, 2,5, 3 e 4 g CQO/g SSV), a produção máxima de AOVs ocorreu mais cedo, entre os dias 7 e 9.

A partir do dia de produção máxima de AOVs verificou-se uma diminuição desses valores até ao final do ensaio, conforme se verifica na figura 9, onde é possível observar a variação do CQO_s do reator, da produção total de AOVs e do pH ao longo do tempo de operação para o reator com razão F/M=4 g CQO/g SSV e alcalinidade inicial de 2 g CaCO₃/L.

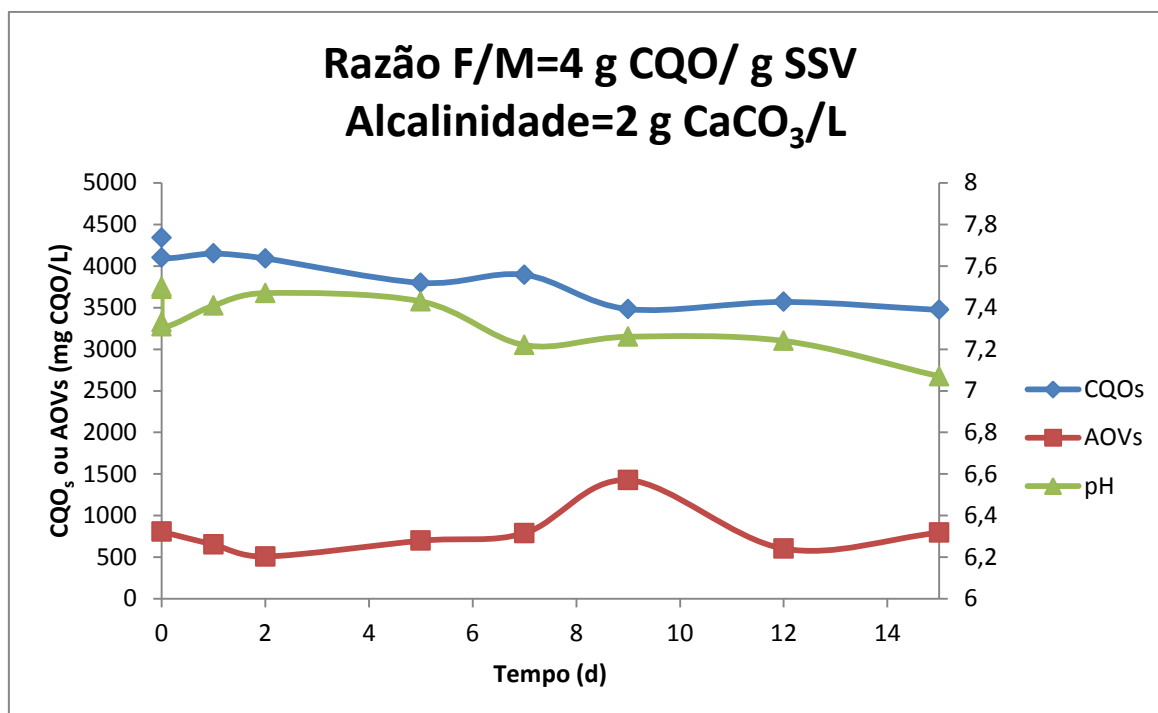


Figura 9 - Evolução temporal dos parâmetros monitorizados

Relativamente à evolução do CQO_s do reator, verifica-se que existe uma diminuição ao longo do tempo, o que permite admitir que o substrato é biodegradável sendo possível ser tratado através de tratamento biológico.

A produção de AOVs aumenta gradualmente até atingir o pico máximo de produção ao 9º dia. A partir daí, ocorre uma redução na produção de AOVs, levando a crer que tenha havido transformação entre tipos de ácidos e eventualmente algum consumo por bactérias metanogénicas. Este facto pode ser explicado com base na variação do pH do reator (Figura 9), na variação do tipo de ácidos (Figura 10) e na produção de biogás (Figura 11).

O pH maioritariamente diminui ao longo do tempo, variando entre valores de 7,3 a 7, gama onde as bactérias metanogénicas têm propensão para o seu desenvolvimento. Com base na análise da figura 11, é possível verificar que quando se verifica o consumo dos AOVs (a partir do dia 9), ocorre um aumento da percentagem de CH₄.

Na figura 10, estão identificados os diferentes AOVs presentes no reator.

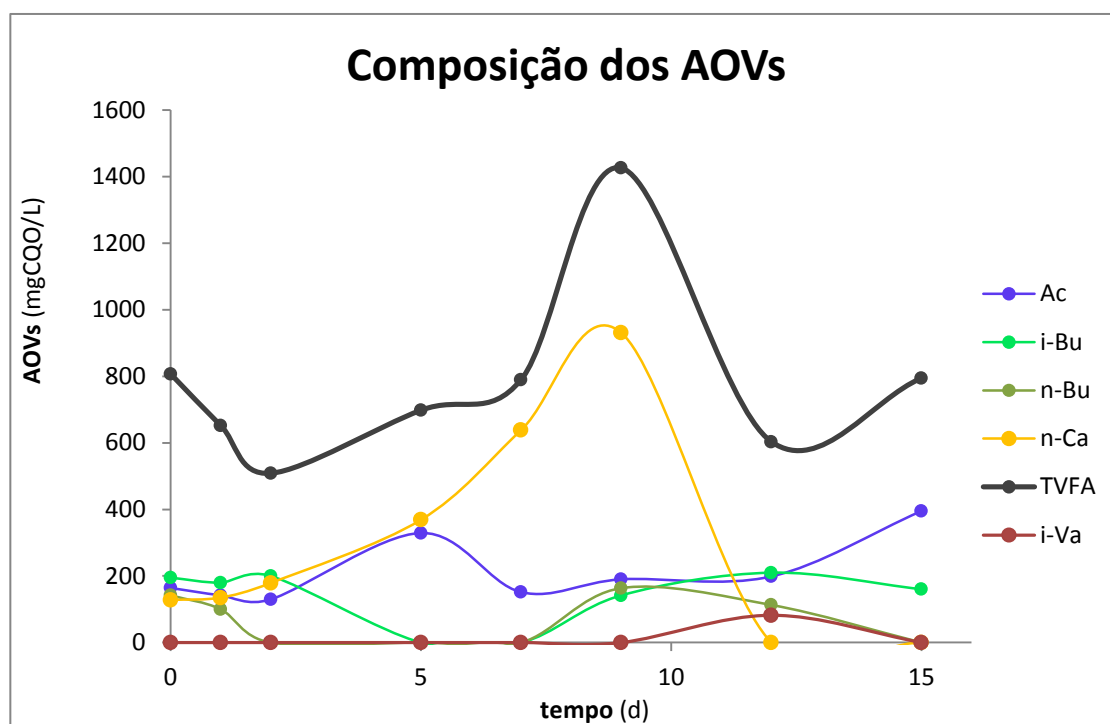


Figura 10 - Composição dos AOVs no reator

Em termos de composição de produtos metabólicos, pela análise da figura 10, verifica-se que o ácido n-capróico é o AOV presente em maior quantidade, estando presente de forma predominante até ao pico máximo de produção de AOVs. A partir deste momento, este AOV é totalmente consumido. Os restantes AOVs presentes são o ácido acético, o ácido i-butírico e o ácido n-butírico. O ácido i-valérico aparece apenas na amostra do 12º dia em pequena quantidade.

Nos restantes reatores estudados também o ácido n-caproico é o ácido predominante. São detetados outros AOVs como o ácido acético, o ácido n-butírico e ácido i-butírico, que se comportam de forma semelhante à anteriormente descrita. Situação diferente foi encontrada para os reatores efetuados com alcalinidade de 0,5 e 1,7 g CaCO_3/L , onde o ácido predominante foi o ácido i-valérico. Nestes reatores, o ácido n-capróico também esteve presente em concentração significativa.

5.2.2 Biogás e percentagem de CH₄ obtida

O biogás produzido e a composição em CH₄ presente fornecem informações acerca da atividade metanogénica do reator. Na figura 11, estão representadas as evoluções temporais do volume de biogás e a percentagem de CH₄ obtida.

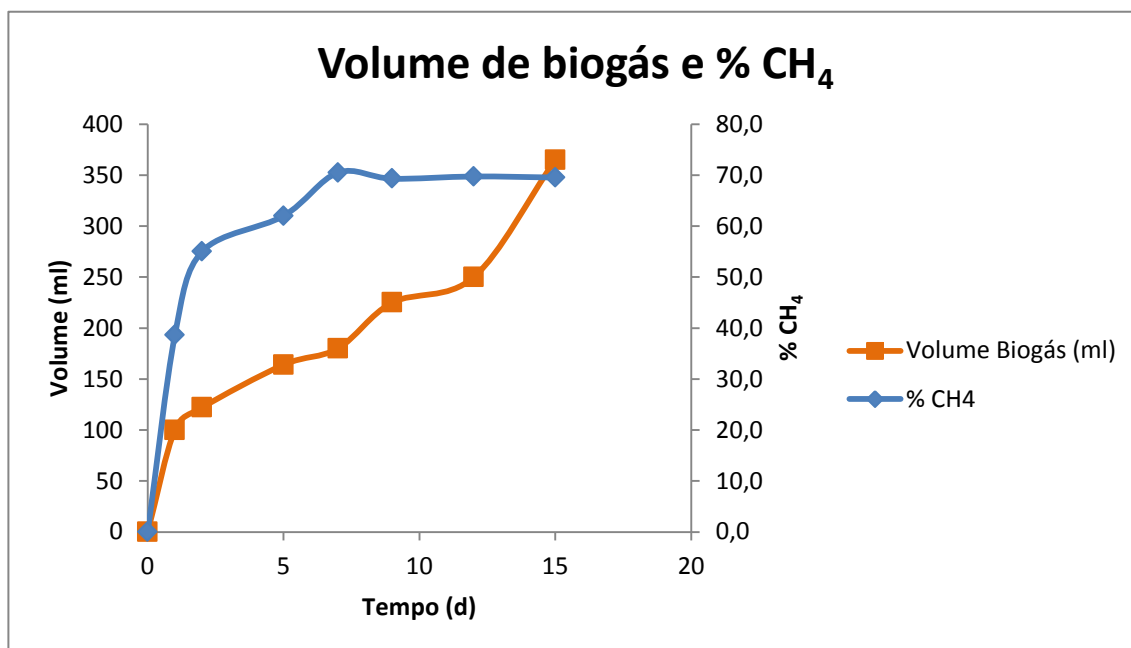


Figura 11 - Volume de biogás e %CH₄ obtida

A partir da análise do gráfico da figura 11, é perceptível o desenvolvimento da atividade das bactérias metanogénicas pois verifica-se um aumento gradual da produção de biogás e da percentagem de CH₄.

A produção de biogás aumenta ao longo do tempo, tendo um crescimento mais acentuado a partir do dia 7.

Nas primeiras horas verifica-se que existe uma elevada produção de biogás e pela análise cromatográfica efetuada às amostras, verifica-se que é maioritariamente constituído por CO₂, obtendo-se 39% de CH₄. A percentagem de CH₄ aumenta ao longo do tempo, estabilizando a partir do 9º dia nos 67-70% quando se verifica a diminuição dos AOVs.

Para os restantes reatores, o volume de biogás também se comporta da mesma forma, aumentando ao longo do tempo. A percentagem de CH₄ no final do ensaio também é elevada, variando entre 60-70%. Apenas o reator com alcalinidade mais

baixa (0,5 g CaCO₃/L) se comporta de maneira distinta. O volume de biogás é semelhante (300 ml) mas a percentagem de CH₄ é muito baixa, sendo apenas de 18,5%, o que pode significar uma maior eficácia na inibição da metanogénese.

5.3 Influência da Razão F/M

A razão F/M (carga orgânica mássica) é um parâmetro que indica a quantidade de substrato disponível para os microrganismos existentes no sistema biológico. A razão F/M é influenciada por diversos fatores, como por exemplo as características do efluente a tratar (CQO), as características da biomassa (SST, SSV) e o volume do reator. O volume do reator (2 litros) e a concentração de microrganismos (2 g SSV/L) foram mantidos constantes. A carga orgânica associada a cada reator foi sendo alterada através da variação da concentração do substrato disponível para os microrganismos.

$$Razão\ F/M = \frac{g\ CQO/L}{g\ SSV/L}$$

A influência da razão F/M no funcionamento dos reatores vai ser avaliada através da análise de vários parâmetros tais como a produção e composição dos AOVs produzidos, o grau de acidificação, a produção de biogás, a inibição da metanogénese e a remoção de CQO.

5.3.1 Produção e composição dos AOVs

Existem trabalhos na literatura que descrevem que aumentos de carga orgânica resultaram num aumento de produção de AOVs desde que não sejam atingidos níveis de inibição (Jantsch et al., 2002). Na figura 12 está representada a produção máxima de AOVs medida em mg CQO/L para todos os ensaios experimentais.

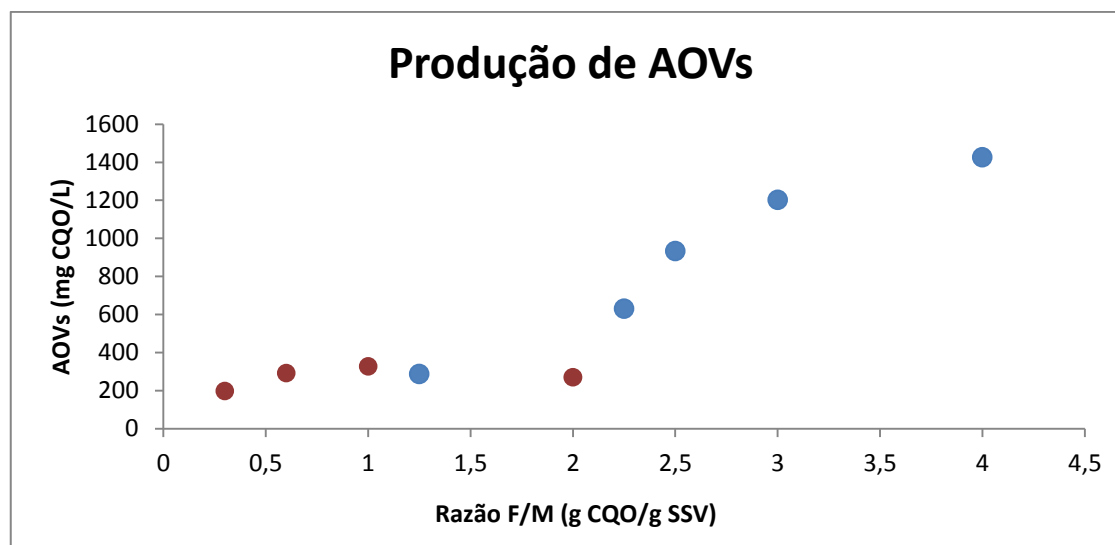


Figura 12 – Influência da razão F/M na produção máxima de AOVs

Pontos vermelhos: alcalinidade=1 g CaCO₃/L; pontos azuis: alcalinidades= 1,7 e 2 g CaCO₃/L.

Pela análise do gráfico da figura 12, verifica-se que, um aumento da razão F/M traduz-se num aumento da produção máxima de AOVs, ou seja, quanto maior for a razão F/M, e consequentemente quanto maior for a carga orgânica aplicada ao reator, maior é a concentração máxima de AOVs produzidos. Na gama de razões F/M mais baixas (0,4 a 2 g SSV/g CQO) não houve um aumento significativo independentemente da alcalinidade inicial adicionada. A partir da razão F/M de 2,25 g CQO/g SSV, a concentração máxima de AOVs aumenta de uma forma muito significativa, chegando a atingir o valor de 1400 mg CQO/L na razão F/M de 4 g CQO/g SSV.

Nos gráficos seguintes (Figura 13 e 14), são discriminados os AOVs presentes nos reatores. São identificados 6 ácidos: acético, propiónico, i-butírico, n-butírico, i-valérico e n-capróico.

No gráfico 13, estão identificados os 4 reatores com a alcalinidade mais baixa (1 g CaCO₃/L).

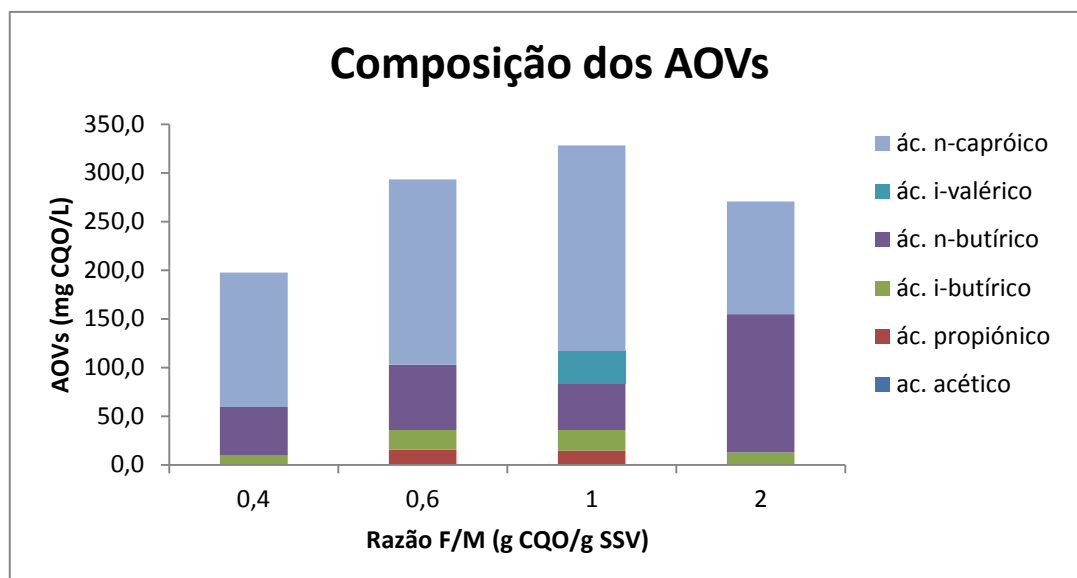


Figura 13 – Influência da razão F/M na composição dos AOVs (alcalinidade 1 g CaCO₃/L)

Pode verificar-se que a quantidade máxima de ácidos produzidos aumenta com a carga orgânica até à razão F/M de 1 g CQO/g SSV e depois diminui para a razão F/M de 2 g CQO/g SSV, provavelmente por ter ocorrido alguma inibição nestas condições.

Em termos de composição dos produtos metabólicos da acidificação anaeróbia, verifica-se que o ácido n-capróico é o AOV presente em maior quantidade, cerca de 42-70% do total de ácidos produzidos. É ainda perceptível a presença de mais 2 ácidos em todos os reatores, o ácido i-butírico e o ácido n-butírico. O ácido n-butírico é o segundo AOV produzido em maior quantidade (15-50%). No reator com maior carga orgânica (2 g CQO/g SSV), este ácido está presente numa concentração superior à do próprio ácido n-capróico. Os ácidos propiónico e i-valérico também estão presentes em alguns reatores mas em concentrações muito baixas, 5% e 10%, respetivamente.

Na figura 14, estão representados os reatores com as alcalinidades mais elevadas (1,7 e 2 g CaCO₃/L).

Para as alcalinidades mais elevadas (1,7 e 2 g CaCO₃/L), verifica-se que a produção de AOVs aumenta significativamente com o aumento da razão F/M até ao valor máximo testado (4 g CQO/g SSV), apesar do aumento não ser tão substancial quando se aumenta a razão F/M de 3 para 4 g CQO/g SSV.

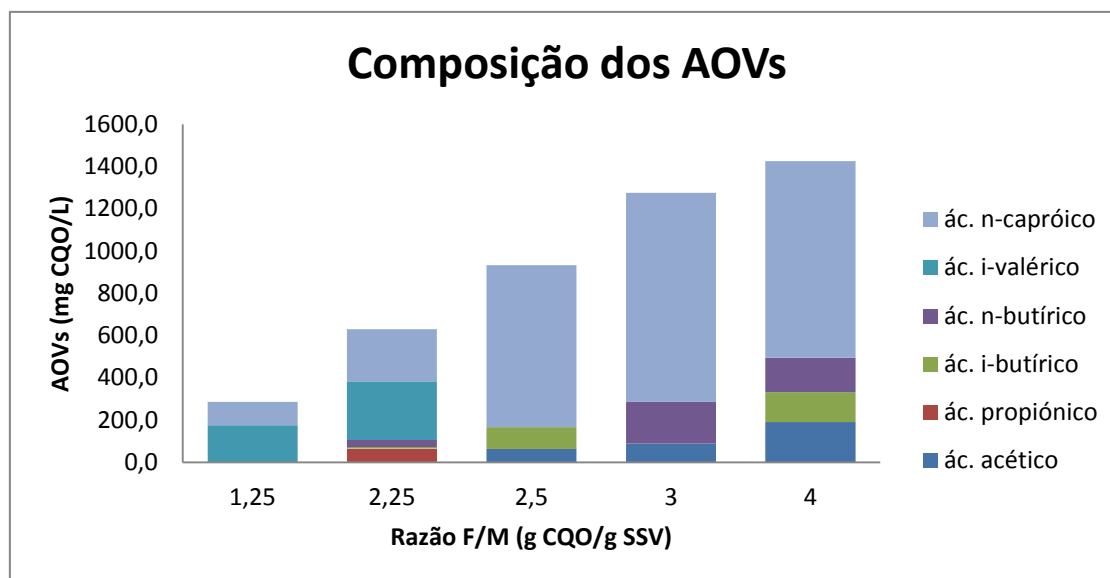


Figura 14 – Influência da razão F/M na composição dos AOVs (alcalinidades 1,7 e 2 g CaCO₃/L)

Da análise da figura 14, verifica-se que para as cargas mais elevadas (razões F/M de 2,5 a 4 g CQO/g SSV) o ácido predominante continua a ser o ácido n-capróico (65-80%) de modo análogo ao verificado para as alcalinidades mais baixas, verificando-se também que, com o aumento da razão F/M, a concentração de ácido acético aumentava (7 a 12%). Então ainda presentes mais dois tipos de ácidos: o ácido i-butírico (10%) e o ácido n-butírico (15%).

Nas razões F/M mais baixas (1,25 e 2,25 g CQO/g SSV) correspondentes também à menor alcalinidade (1,7 g CaCO₃/L), o ácido i-valérico aparece agora de forma predominante (60-42%), seguido do ácido n-capróico (40%). Na razão F/M de 2,25 g CQO/g SSV, estão ainda presentes mais três tipos de ácidos mas em concentrações mais baixas: ácido propiônico (10%), o ácido n-butírico (4%) e o ácido i-butírico (1%).

Assim, e depois da análise dos gráficos anteriores, podemos concluir que para a razão F/M= 4 g CQO/g SSV, a concentração máxima de AOVs produzidos é maior do que para as restantes razões F/M estudadas. Em resumo, conclui-se que, com o aumento da razão F/M há um aumento da produção de AOVs para as condições testadas.

Quanto à composição dos AOVs, o ácido predominante na maioria das condições estudadas, é o ácido n-capróico, com apenas exceção do ensaio com

alcalinidade 1,7 g CaCO₃/L, onde o ácido i-valérico predomina. Quando o objetivo de utilização de AOVs tem em conta AOVs específicos, estes resultados são muito importantes e decisivos.

5.3.2 Grau de acidificação

O grau de acidificação de um processo de acidificação anaeróbia representa a fração de substrato que é passível de ser transformada em AOVs produzidos durante as reações levadas a cabo pelas bactérias acidogénicas. Neste trabalho o desempenho dos reatores, em termos de acidificação foi avaliado pelo grau de acidificação traduzido pela expressão:

$$\text{Grau de acidificação (\%)} = \frac{AOVs}{CQOs_{in}} \left[\frac{mg \text{ CQO/L}}{mg \text{ CQO/L}} \right]$$

(adaptado de Bengtsson et al., 2008)

Onde: AOVs – Concentração máxima de AOVs produzida; CQO_{s in} – CQO solúvel da alimentação no início do ensaio descontínuo.

Na figura 15 está representada o grau de acidificação para todos os ensaios experimentais.

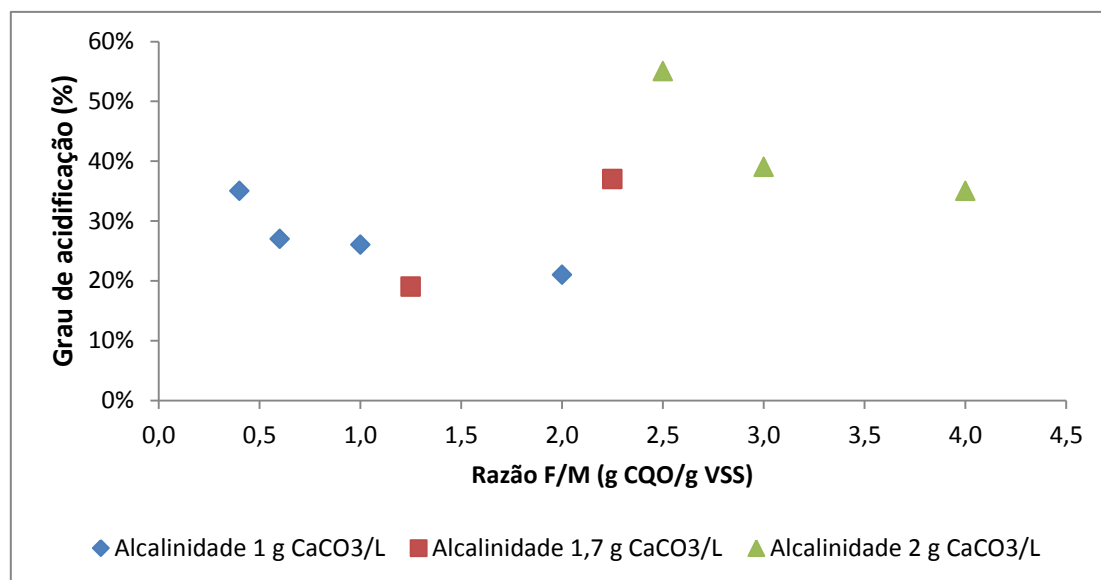


Figura 15 – Influência da razão F/M no grau de acidificação

Pela análise da figura 15, verifica-se que, com o aumento da carga orgânica associada ao aumento da razão F/M, o grau de acidificação diminui até valores de 19% e nunca ultrapassou os 35% para carga mais baixa (0,4 g CQO/g SSV), o que parece demonstrar que, nas condições testadas, os reatores apresentam baixos graus de acidificação.

Para cargas orgânicas e alcalinidades mais elevadas, verifica-se que o grau de acidificação aumenta significativamente com o aumento da razão F/M até 2,5 g CQO/g SSV, atingindo nessa altura um grau de acidificação de 55%. Após esta razão F/M, verificou-se que, com o aumento da razão F/M, o grau de acidificação diminui, atingindo o valor de 32% na razão F/M de 4 g CQO/g SSV. Com estas condições verificou-se que houve uma melhoria do grau de acidificação apesar de ainda não se terem atingido as condições ótimas de operação provavelmente devido ao tipo de substrato utilizado (óleos industriais).

Conclui-se assim que o maior grau de acidificação ocorreu para o reator com razão F/M intermédia (2,5 g CQO/g SSV), sendo cerca de 55%. O facto de, em reatores com maior razão F/M existir maior produção de AOVs não está diretamente ligado ao grau de acidificação, isto é, à produtividade de conversão do substrato (óleos industriais usados) em AOVs (produto com valor económico).

5.3.3 Variação do pH

O pH para além de afetar o desempenho dos reatores biológicos afeta também o grau de acidificação do efluente e a composição dos AOVs produzidos (Rajeshwari *et al.*, 2000). Na figura 16, está representada a gama de variação de pH para cada ensaio. O pH máximo corresponde ao início do ensaio, diminuindo sempre ao longo do tempo de operação, sendo o pH final o pH mínimo.

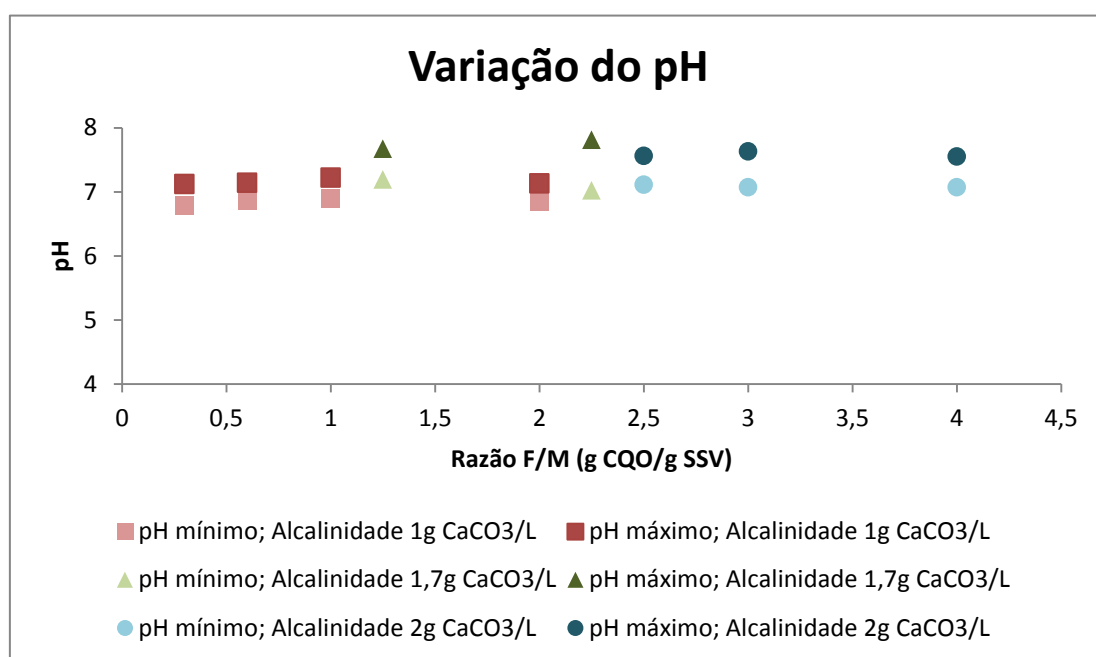


Figura 16 – Influência da razão F/M na variação do pH para cada ensaio

A partir da análise da figura 16, podemos verificar que, para todas as razões F/M estudadas (independentemente do valor inicial de alcalinidade adicionada), o pH variou sempre entre 6,8-7,8. Apenas é de salientar que, para os reatores com alcalinidade mais baixa (1 g CaCO₃/L), quer o pH inicial quer o pH final foram sempre mais baixos do que para os restantes reatores, onde se verificou valores mínimos de 6,8-7,0.

Como os valores de pH mais baixos (próximos de 5) são condições propícias para a produção de AOVs, como foi dito no capítulo 2.3, ponto 2.3.2, dever-se-ia, no futuro, estudar as condições operacionais para manter o valor de pH inferior a 6,0 (com eventual adição de ácidos minerais) de modo a promover o processo de acidificação.

5.3.4 Balanço mássico ao CQO

Para melhor identificar os mecanismos de transformação da matéria orgânica, foi feito um balanço mássico ao CQO nas suas diversas componentes.

O balanço mássico ao CQO do reator foi efetuado tendo em conta a produção máxima de AOVs e a quantidade de biogás produzido nessa altura. Assim, foram efetuados os cálculos para a determinação do CQO não acidificado e do CQO retido nas lamas. O CQO não acidificado foi calculado por diferença entre o CQOs presente no reator na altura da produção máxima de AOVs e o CQO que foi transformado em AOVs nesse dado momento e o CQO que fica retido nas lamas é calculado por diferença entre o CQO inicial e todas as restantes formas de transformação do CQO (anexo B).

Para o ensaio com alcalinidade mais baixa (1 g CaCO_3/L), não foi possível efetuar este balanço mássico, já que, devido a uma avaria no cromatógrafo de gás não foi possível efetuar a quantificação do metano produzido.

De seguida, na figura 17, são apresentados, em percentagem do valor de CQO inicialmente alimentado, os diferentes produtos do processo de acidificação anaeróbia (representados pelo crescimento da biomassa, pela produção máxima de AOVs e respetiva produção acumulada de metano no final de cada ensaio) para além do CQO não acidificado, para todos os reatores com alcalinidades 1,7 e 2 g CaCO_3/L em função das razões F/M estudadas.

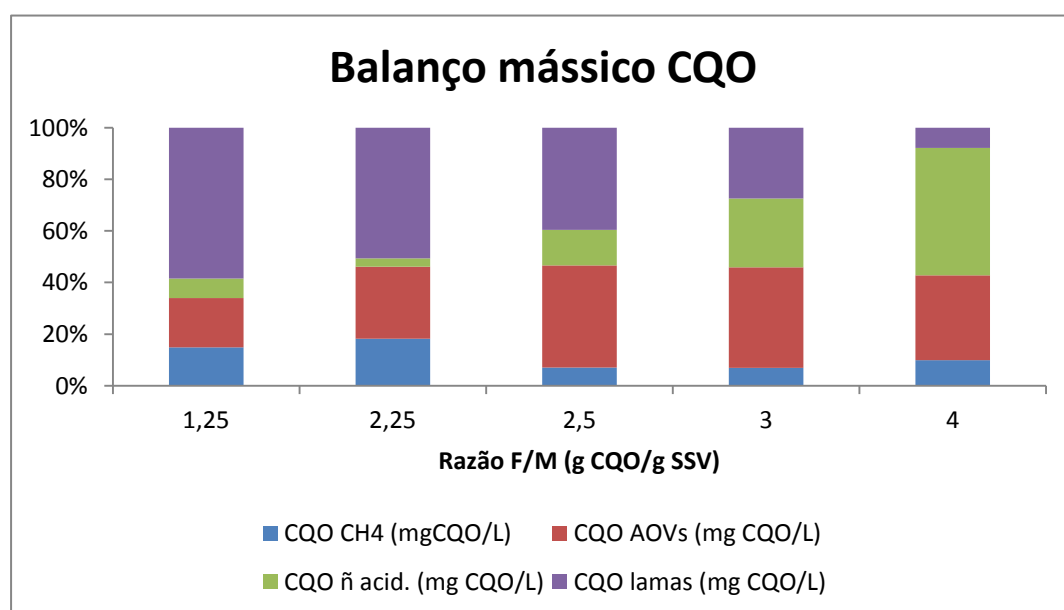


Figura 17 – Balanço mássico ao CQO (alcalinidades 1,7 e 2 g CaCO_3/L)

Da análise da figura 17, para os reatores com razões F/M mais baixas (1,25 e 2,25 g CQO/g SSV) correspondentes à menor alcalinidade (1,7 g CaCO_3/L), verifica-se que a maior parte da massa do CQO alimentada inicialmente ficou retida nas lammas (cerca de 60-50%). Uma grande percentagem dessa massa inicial também é transformada em AOVs e CH_4 , aumentando essa percentagem com o aumento da razão F/M. A quantidade de CQO inicial que foi transformado em AOVs variou de 15 a 28% para as razões F/M de 1,25 e 2,25 g CQO/g SSV. Relativamente ao CH_4 , a quantidade que foi transformada variou de 12 para 20% para as razões F/M de 1,25 e 2,25 g CQO/g SSV.

Para as razões F/M mais elevadas (2,5, 3 e 4 g CQO/g SSV) correspondentes à maior alcalinidade (2 g CaCO_3/L), é possível verificar que, com o aumento da razão F/M há uma maior percentagem de massa de CQO que não é acidificada. Esta percentagem variou de 10% (F/M=2,5 g CQO/g SSV), para cerca de 20% (F/M=3 g CQO/g SSV) chegando a ser 40% na razão F/M de 4 g CQO/g SSV.

A percentagem que fica retida nas lammas, também diminui com o aumento da razão F/M, passando de 40% (F/M=2,5 g CQO/g SSV) para cerca de 30% (F/M=3 g CQO/g SSV) sendo muito baixa na razão F/M de 4 g CQO/g SSV, cerca de 8%.

Nas cargas mais elevadas, a percentagem de CQO que é transformada em AOVs e em CH_4 é praticamente constante mesmo com o aumento da razão F/M, sendo maior a percentagem que é transformada em AOVs, aproximadamente 40%, existindo apenas 10% transformada em CH_4 .

Concluiu-se assim, que o aumento da razão F/M reflete um aumento da quantidade de CQO que é transformada em AOVs e uma diminuição da quantidade que é transformada em CH_4 comparativamente às razões F/M mais baixas, salientando-se o facto de ter existido uma maior parte desse CQO inicialmente alimentado que não foi acidificado. Isto pode evidenciar que exista pouca quantidade de microrganismos para a quantidade de substrato presente no reator.

5.3.5 Inibição da metanogénese

A produção de metano é um indicador da atividade das bactérias metanogénicas, traduzindo a maior ou menor facilidade com que estas utilizam como

substrato o acetato e o hidrogénio produzidos nas fases prévias da acidificação. Para as razões F/M mais baixas (0,4 a 2 g CQO/g SSV), correspondentes à alcalinidade 1 g CaCO_3/L , não foi possível contabilizar a produção de metano já que, na altura de operação dos reatores, o cromatógrafo de gás não estava funcional tendo sido impossível a análise cromatográfica das amostras. Mas, pela contabilização do volume de biogás produzido, é possível admitir que tenha também existido alguma produção de metano. Na figura 18, é apresentada a percentagem de metanização relativamente ao CQO_s inicial e a percentagem de acidificação que ocorre em cada um dos reatores em função da razão F/M aplicada para as alcalinidades 1,7 e 2 g CaCO_3/L .

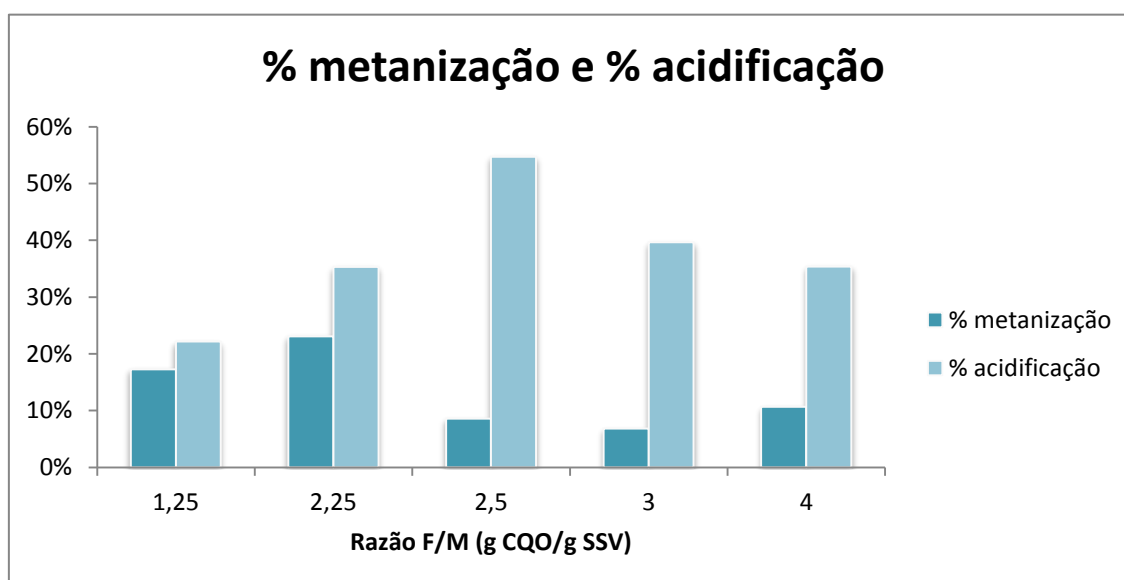


Figura 18 – Influência da razão F/M nas percentagens de metanização e acidificação (alcalinidades 1,7 e 2 g CaCO_3/L)

Pela análise da figura 18, é possível verificar que para as razões F/M mais baixas (1,25 e 2,25 g CQO/g SSV) correspondentes à menor alcalinidade (1,7 g CaCO_3/L), a percentagem de metanização é de 17-23%, próximo do grau de acidificação obtido (22-35%), o que leva a concluir que estes reatores não se comportaram como reatores acidogénicos e daí os baixos graus de acidificação.

Para as razões F/M mais elevada (2,5, 3 e 4 g CQO/g SSV), a percentagem de metanização é mais baixa comparativamente às razões F/M anteriormente descritas apresentando sempre valores inferiores a 11%.

A comparação com a percentagem de acidificação e a percentagem de metanização que ocorre em cada um dos reatores demonstra que, mesmo existindo produção de metano (inferior a 11%), a produção de AOVs é significativamente superior em todos os três casos estudados (55-33%).

Com base nestes resultados é possível afirmar que a inibição da metanogénese foi mais eficaz nas razões F/M e alcalinidade mais elevadas, onde existiu uma menor produção de biogás e CH₄ quando comparado aos graus de acidificação. Nas razões F/M mais baixas mas com alcalinidades menos elevada, a percentagem de metanização aproximou-se da percentagem de acidificação.

5.3.6 Remoção de matéria orgânica

A remoção de matéria orgânica é um parâmetro que permite inferir sobre a biodegradabilidade de um dado substrato e sobre a capacidade de uma dada biomassa de o degradar, podendo igualmente tirar-se ilações sobre a toxicidade ou o efeito inibidor de diferentes componentes presentes.

A eficiência de remoção da carga orgânica presente no reator foi determinada considerando-se o CQO_s inicial o CQO_s final do reator.

Nas figuras 19 e 20, estão representadas as eficiências de remoção de CQO para cada reator em função da razão F/M aplicada e para cada conjunto de alcalinidades.

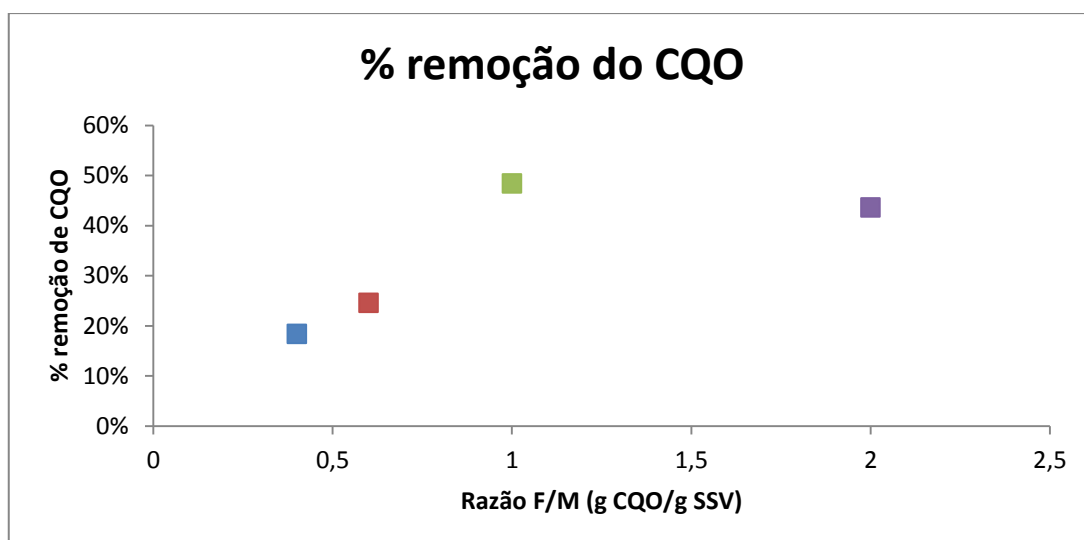


Figura 19 – Influência da razão F/M na percentagem de remoção do CQO (alcalinidade 1 g CaCO₃/L)

Pela análise da figura 19, podemos verificar que a remoção de CQO aumenta com o aumento da razão F/M até valores de 1 g CQO/g SSV. O aumento é quase linear, passando de cerca de 20% para 50% de remoção de CQO.

Para as razões F/M mais baixas (0,4 e 0,6 g CQO/g SSV) verifica-se que a percentagem de remoção é muito baixa (19-22%) o que leva a crer que a biomassa não estaria adaptada. Para as razões F/M de 1 e 2 g CQO/g SSV a remoção de CQO já é superior, 50-44%, respetivamente. Dado existir uma baixa produção de AOVs e o pH variar entre 6,0 e 7,0, pode concluir-se que os reatores não se comportaram como acidogénicos.

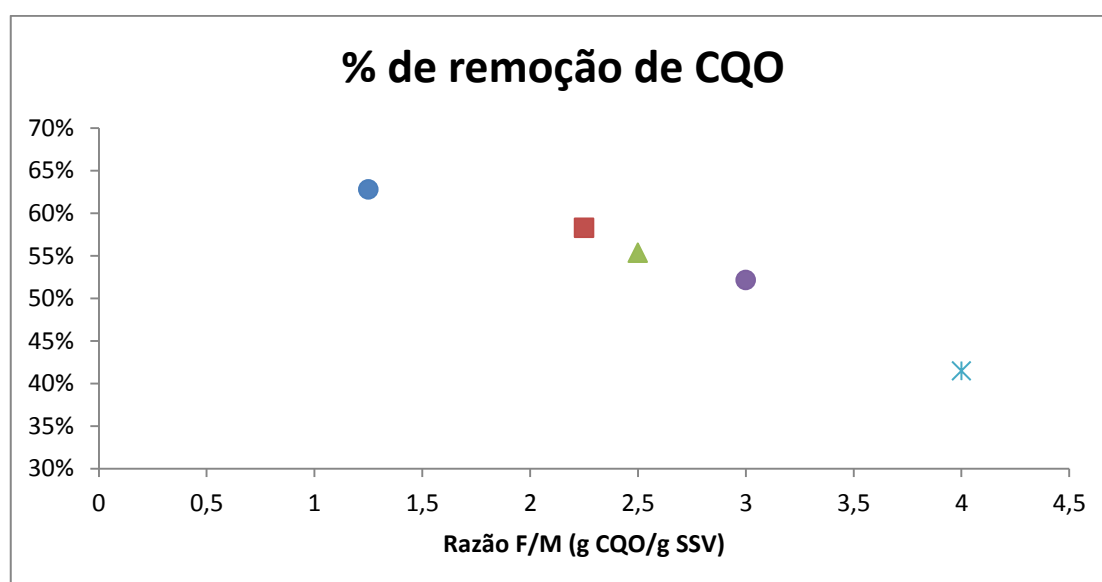


Figura 20 - Influência da razão F/M na percentagem de remoção de CQO (alcalinidades 1,7 e 2 g CaCO₃/L)

Para os reatores com alcalinidades mais elevadas (1,7 e 2 g CaCO₃/L), verifica-se uma diminuição acentuada da percentagem de remoção de CQO com o aumento da razão F/M, o que é um resultado da inibição da metanogénese.

Os reatores com menores razões F/M (1,25 e 2,25 g CQO/g SSV) correspondentes à alcalinidade 1,7 g CaCO₃/L, apresentam percentagens de remoção elevadas (57-63%), não sendo assim considerados reatores acidogénicos. Os reatores com maiores razões F/M (2,5 a 4 g CQO/g SSV) correspondentes à alcalinidade mais elevada (2 g CaCO₃/L), verifica-se que a percentagem de remoção de CQO diminui com o aumento da razão F/M, variando de 55% (F/M=2,5 g CQO/g SSV) até 41%

(F/M=4 g CQO/g SSV). Estes reatores apresentam percentagens de remoção de CQO e de metanização mais baixas e percentagens de acidificação mais elevadas, aproximando-se do comportamento de reatores acidogénicos.

5.4 Influência da alcalinidade

A acumulação de AOVs pode resultar numa descida acentuada do pH do meio, caso não exista alcalinidade suficiente no reator. Caso isso aconteça de uma forma significativa, os valores de pH podem chegar a valores extremamente baixos o que pode alterar significativamente os metabolismos formados no processo. A alcalinidade é uma medida da capacidade tampão do sistema e está intimamente relacionada com o funcionamento e a estabilidade do processo.

O estudo da alcalinidade baseou-se na realização de diversos ensaios onde se adicionou alcalinidades diferentes como explicado na tabela 8:

Tabela 8 - Reatores efetuados com diferentes alcalinidades e razões F/M

Alcalinidade (g CaCO₃/L)	0,5	1	1,7	2
Razão F/M (g CQO/g SSV)	2,25	0,4 0,6 1 2	1,25 2,25	2,5 3 4

A influência da alcalinidade no funcionamento dos reatores vai ser avaliada através da análise de vários parâmetros, tais como a produção e composição dos AOVs produzidos, o grau de acidificação, a produção de biogás, a inibição da metanogénese e a remoção de CQO.

5.4.1 Produção e composição dos AOVs

Na figura 21 está representada a produção máxima de AOVs medida em mg CQO/L para todos os ensaios experimentais em função da alcalinidade adicionada inicialmente a cada reator.

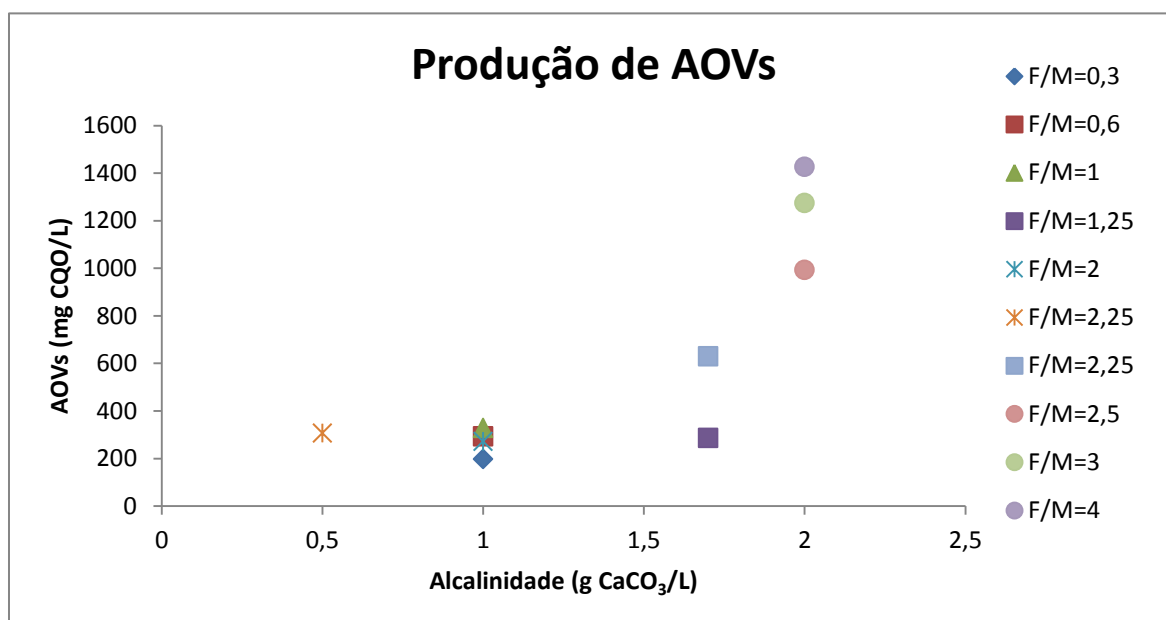


Figura 21 – Influência de alcalinidade na produção máxima de AOVs

Pela análise da figura 21, verifica-se que a produção máxima de AOVs aumenta com o aumento da alcalinidade. Também pode ser observado que, para a mesma alcalinidade a produção de AOVs aumenta com o aumento da razão F/M (aumento da carga orgânica).

Para as alcalinidades mais baixas (0,5 e 1 g CaCO₃/L), é de salientar o facto de que a produção de AOVs máxima foi baixa (cerca de 300 mg CQO/L). Nos reatores com alcalinidades de 1 g CaCO₃/L e razões F/M crescentes (0,4 a 2 g CQO/g SSV), o aumento da produção de AOVs não é significativo.

Para a uma razão F/M de 2,25 g CQO/g SSV foram testadas duas alcalinidades diferentes: 0,5 e 1,7 g CaCO₃/L. Como se pode verificar pelo gráfico, com maior alcalinidade adicionada, a produção máxima de AOVs é maior, cerca de 2 vezes.

É de salientar o facto de que, na alcalinidade mais elevada (2 g CaCO₃/L) há uma elevada produção máxima de AOVs (1400 mg CQO/L), sendo cerca de 4 vezes

superior à produção de AOVs obtida nas alcalinidades mais baixas (0,5 e 1 g CaCO_3/L).

Pode concluir-se que, o aumento de alcalinidade e o aumento da razão F/M são as condições ideais para uma elevada produção de AOVs.

Nos gráficos seguintes (figura 22 e 23), são discriminados os ácidos voláteis presentes nos reatores. São identificados 6 tipos de ácidos: acético, propiónico, i-butírico, n-butírico, i-valérico e capróico.

Na figura 22, estão identificados 5 reatores com as alcalinidades mais baixas: 1 reator com alcalinidades 0,5 g CaCO_3/L e 4 reatores com 1 g CaCO_3/L .

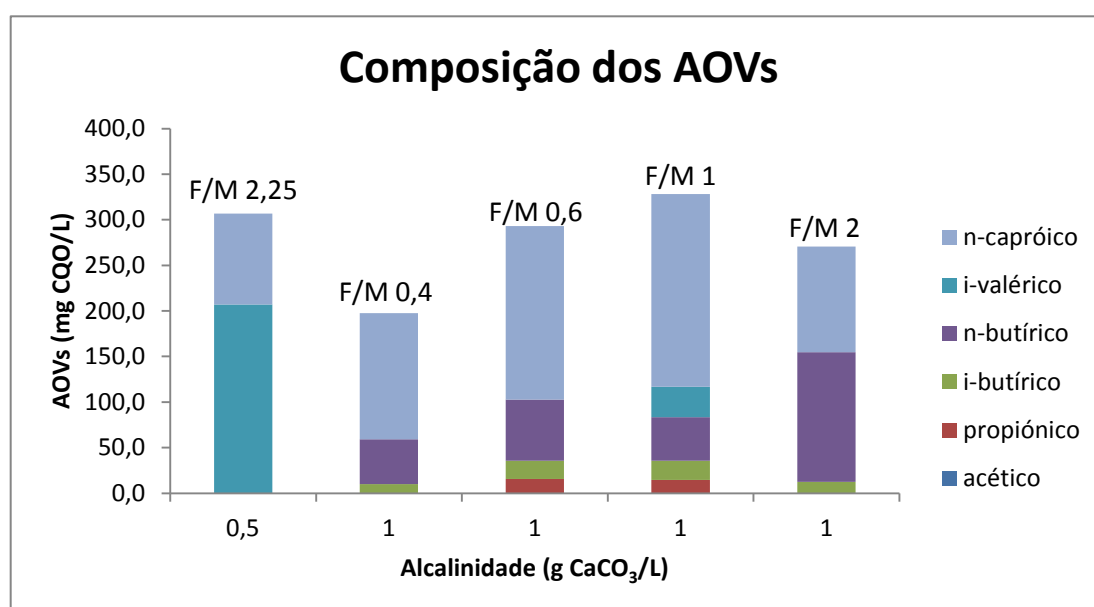


Figura 22 - Influência da alcalinidade na composição dos AOVs (alcalinidades 0,5 e 1 g CaCO_3/L)

Em termos de composição dos produtos metabólicos da acidificação anaeróbia, verifica-se que, para a alcalinidade mais baixa (0,5 g CaCO_3/L), apenas é perceptível a presença de dois tipos de ácidos, o ácido i-valérico e o ácido n-capróico. O ácido i-valérico é o ácido que predomina, sendo cerca de 70% do total de ácidos produzidos.

Para a alcalinidade de 1 g CaCO_3/L , verifica-se que o ácido predominante é o ácido n-capróico, verificando-se que, com o aumento da razão F/M a sua concentração aumenta até à carga de 1 g CQO/g SSV, baixando para a carga 2 g CQO/g SSV. O ácido n-butírico é o segundo ácido predominante variando entre 22 e 50%.

Outros ácidos presentes em menores quantidades também são observados: o ácido i-butírico (5%), o ácido propiónico (5%) e o ácido acético (8%).

Na figura 23 estão representados os reatores com as alcalinidades mais elevadas (1,7 e 2 g CaCO₃/L).

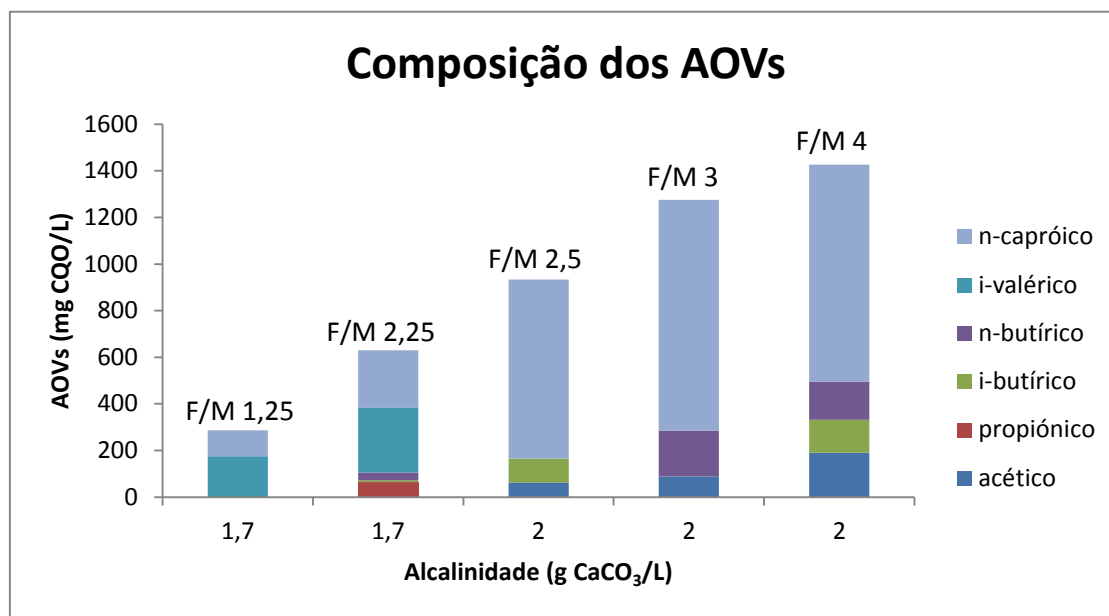


Figura 23 - Influência da alcalinidade na composição dos AOVs (alcalinidades 1,7 e 2 g CaCO₃/L)

Da análise da figura 23, verifica-se que para a alcalinidade 2 g CaCO₃/L, o ácido predominante continua a ser o ácido n-capróico (65-80%) de modo análogo ao verificado para a alcalinidade de 1 g CaCO₃/L. Verifica-se também que, com o aumento da razão F/M, a concentração de ácido acético aumentava (8-12%). É ainda perceptível a presença de outros dois ácidos: o ácido i-butírico (10%) e o ácido n-butírico (10-15%).

A alcalinidade 1,7 g CaCO₃/L reflete diferenças significativas. O ácido predominante, à semelhança do que acontece com a alcalinidade mais baixa (0,5 g CaCO₃/L) (figura 20), volta a ser o ácido i-valérico (60-40%) seguindo-se do ácido n-capróico. Para a razão F/M superior das duas (1,25 e 2,25 g CaCO₃/L), é perceptível a presença de mais três tipos de ácidos, embora em concentrações muito baixas: o ácido propiónico (10%), o ácido n-butírico (4%) e o ácido i-butírico (1%).

5.4.2 Grau de acidificação

Como explicado no ponto 5.3.2, o grau de acidificação de um processo de acidificação anaeróbia representa a fração de substrato que é passível de ser transformada em AOVs, produzidos durante as reações levadas a cabo pelas bactérias acidogénicas.

Nas figuras 24 e 25, mostram o grau de acidificação obtido para além das concentrações de CQO inicial e a máxima concentração de AOVs produzidas para cada dois conjuntos de ensaios: alcalinidades de 0,5 e 1 g CaCO₃/L e alcalinidades de 1,7 e 2 g CaCO₃/L.

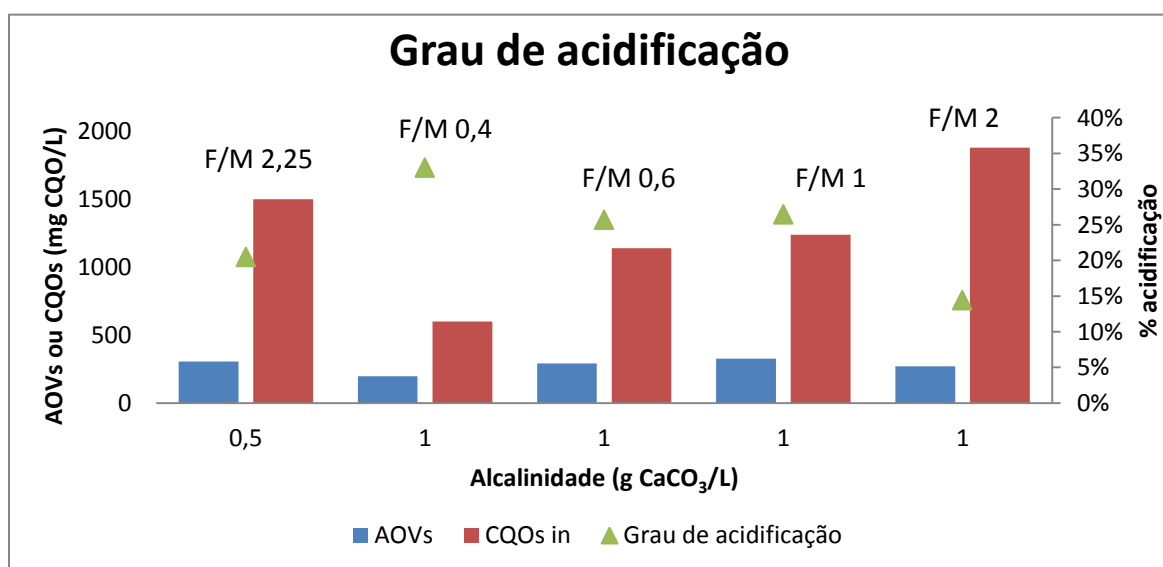


Figura 24 - Influência da alcalinidade no grau de acidificação (alcalinidades 0,5 e 1 g CaCO₃/L)

A partir da análise do gráfico da figura 24, podemos verificar que, independentemente das condições operatórias dos reatores, o grau de acidificação é baixo (20-33%). Para a alcalinidade de 1 g CaCO₃/L verifica-se que, com o aumento da razão F/M, o grau de acidificação diminui tendo-se obtido o maior valor (33%) para a razão F/M mais baixa (0,4 g CQO/g SSV).

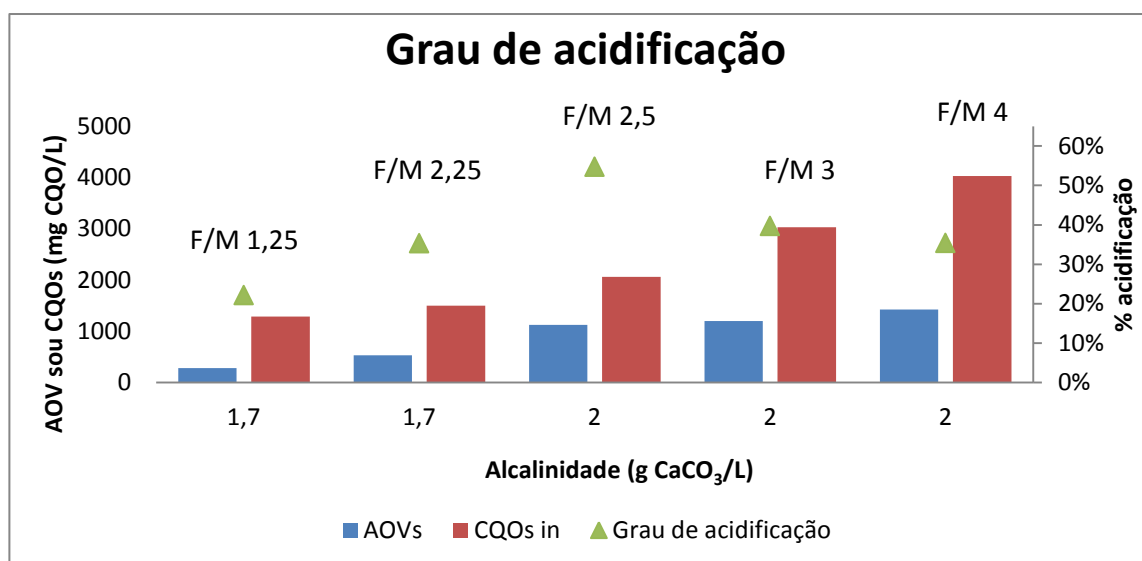


Figura 25 - Influência da alcalinidade no grau de acidificação (alcalinidades 1,7 e 2 g CaCO₃/L)

A partir da análise da figura 25, verifica-se que o grau de acidificação é superior, rondando os 22 a 55% comparativamente às alcalinidades mais baixas (figura 22).

Para a alcalinidade de 1,7 g CaCO₃/L, o aumento da razão F/M, traduz-se num aumento do grau de acidificação (22-35%). Para a alcalinidade de 2 g CaCO₃/L, o grau de acidificação diminui com o aumento da razão F/M (55-35%).

Embora haja uma melhoria do grau de acidificação com alcalinidades mais elevadas, as condições de operação para a alcalinidade 2 g CaCO₃/L não são as condições ótimas pois os reatores apresentam uma diminuição do grau de acidificação com o aumento da razão F/M.

Conclui-se assim, que o maior grau de acidificação ocorre para o reator com alcalinidade adicionada de 2 g CaCO₃/L e razão F/M de 2,5 g CQO/g SSV, sendo cerca de 55% e que a alcalinidade deve ser superior quando as razões F/M são maiores (F/M 3 e 4 g CQO/g SSV).

5.4.3 Variação do pH

Como já foi dito no ponto 5.3.3, o pH para além de afetar o desempenho dos reatores afeta também o grau de acidificação do efluente e a composição dos AOVs produzidos. Com a adição da alcalinidade, sendo esta uma solução tampão, permite

que o valor de pH se mantenha constante e não atinjam valores exageradamente baixos.

Nos gráficos seguintes (26 e 27), está representada a variação de pH para os reatores com as diferentes alcalinidades estudadas. Nestes gráficos é perceptível analisar o pH máximo, correspondente ao início do ensaio e o pH mínimo que é o pH final, já que o pH é decrescente ao longo do tempo de operação.

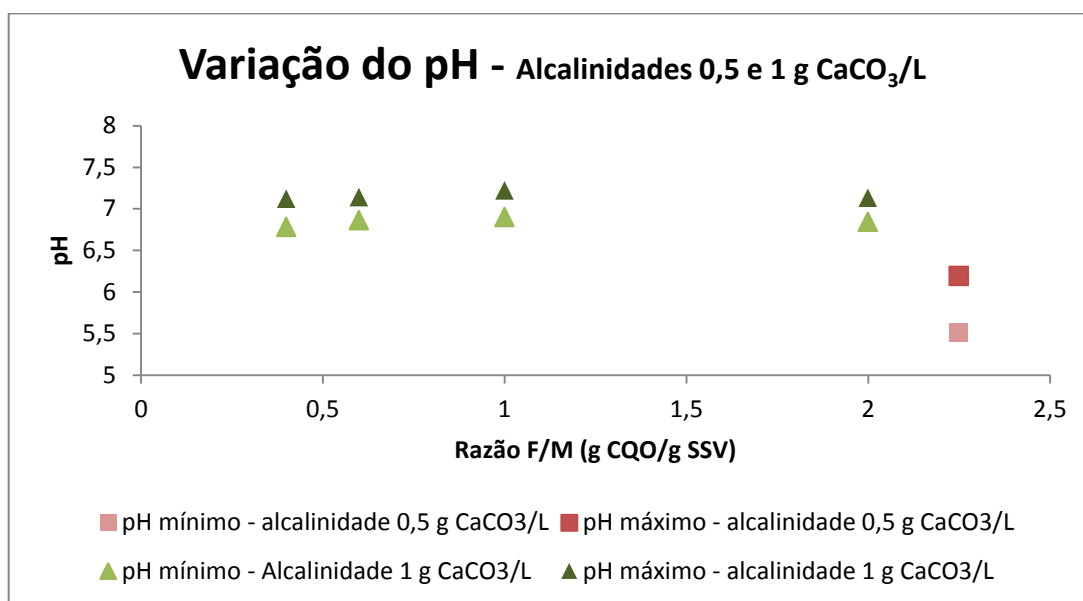


Figura 26 - Influência da alcalinidade na variação do pH (alcalinidades 0,5 e 1 g CaCO₃/L)

O reator com alcalinidade de 0,5 g CaCO₃/L teve um procedimento diferente dos restantes. Ao conteúdo do reator foi adicionada uma solução de HCl para que o pH baixa-se até valores de 5,50, gama onde as condições são propícias para a produção de AOVs. Logo no mesmo dia, o valor sobe para o seu máximo (6,12) e atinge o mínimo no final do ensaio (5,82). Pode concluir-se que, mesmo com o pH a rondar esta gama, a acidificação não foi muito eficaz, produzindo ainda menor quantidade de ácidos do que a mesma razão F/M com alcalinidade superior (1,7 g CaCO₃/L).

Para os reatores com alcalinidade 1 g CaCO₃/L verifica-se que o pH ronda os 7,15 e os 6,80 mostrando que não existe uma grande diminuição do pH comparativamente aos restantes reatores (figura 27).

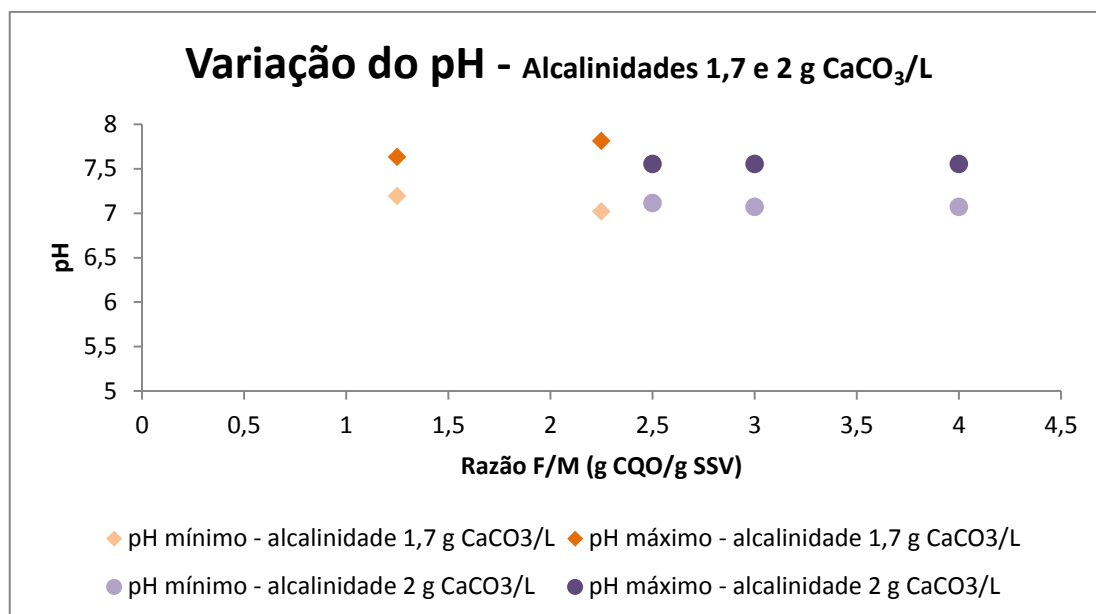


Figura 27 - Influência da alcalinidade na variação do pH (alcalinidades 1,7 e 2 g CaCO₃/L)

Da análise da figura 27, é possível verificar que, para a alcalinidade de 1,7 g CaCO₃/L, o pH é mais elevado mas, independentemente da razão F/M, verifica-se que o pH mínimo ronda os 7,02 e o pH máximo ronda os 7,81 sendo esta a gama propícia ao desenvolvimento da atividade metanogénica. Para a alcalinidade mais elevada (2 g CaCO₃/L), a variação de pH é entre 7,11 e 7,55. Como a variação do pH não foi significativa e quase todos os reatores variaram na mesma gama de pH, isso pode significar que a gama de pH neutra não influencia a produção de AOVs.

Como os valores de pH mais baixos (próximos de 5) são, segundo a literatura (como é referido no ponto 2.3.2), condições propícias para a produção de AOVs, dever-se-ia, tal como concluído anteriormente no ponto 5.3.3, operar os reatores com valores de pH inferiores a 6,0 de modo a promover o processo de acidificação.

5.4.4 Balanço mássico ao CQO

Para melhor identificar os mecanismos de transformação da matéria orgânica, foi feito um balanço mássico ao CQO nas suas diversas componentes.

A forma como este balanço foi efetuado está explicada no ponto 5.3.4

Para o ensaio com alcalinidade 1 g CaCO_3/L , não foi possível efetuar este balanço mássico, já que, devido a uma avaria no cromatógrafo de gás não foi possível efetuar a quantificação do metano produzido.

De seguida, na figura 28, são apresentados, em percentagem do valor de CQO inicialmente alimentado, os diferentes produtos do processo de acidificação anaeróbia (representados pelo crescimento da biomassa, pela produção máxima de AOVs e respetiva produção acumulada de metano no final de cada ensaio) para além do CQO não acidificado, para todos os reatores em função das razões F/M estudadas.

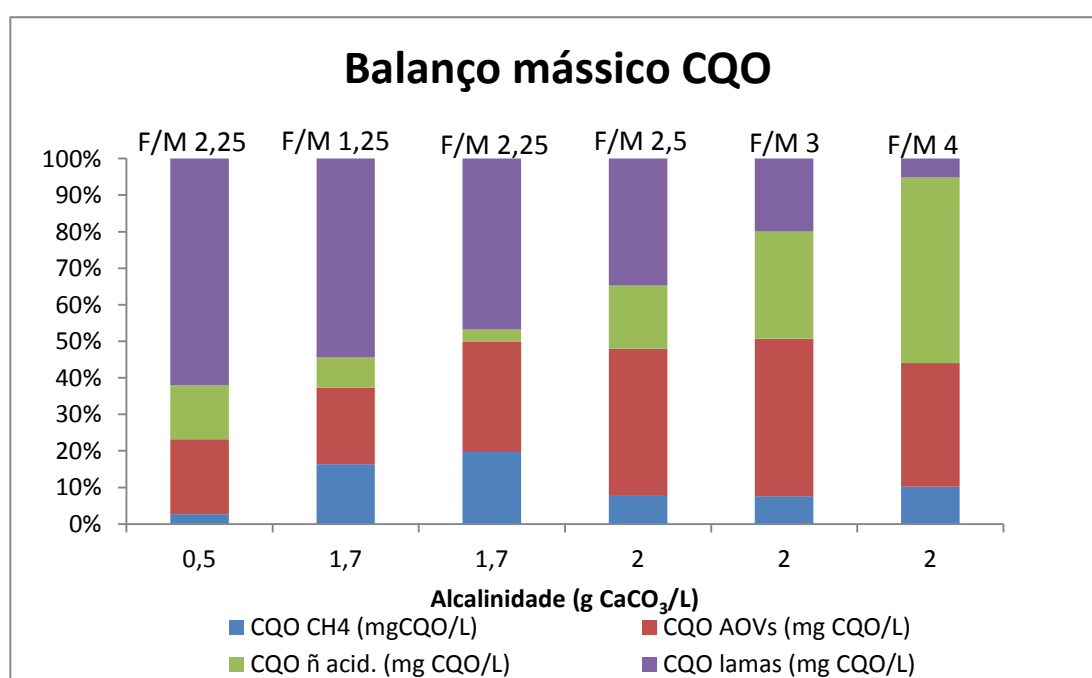


Figura 28 - Balanço mássico do CQO

A partir da análise da figura 28, verifica-se que, para o reator com menor alcalinidade (0,5 g CaCO_3/L), a maior parte da massa do CQO alimentado inicialmente ficou retida nas lamas (60%). A quantidade de CQO que foi transformada em AOVs foi cerca de 20% e a que foi transformada em CH_4 foi cerca de 2%. Cerca de 15% do CQO não foi acidificado.

Para os reatores com alcalinidade intermédia (1,7 g CaCO_3/L), verifica-se que a percentagem de CQO que fica retido nas lamas diminui com o aumento da razão F/M de 1,25 g CQO/g SSV para 2,25 g CQO/g SSV (52-47%) tendo dado origem ao

crescimentos biológico ou sido adsorvido pela biomassa. Uma grande percentagem da massa de CQO é transformada em AOVs e CH_4 . A quantidade de CQO inicial que foi transformada em AOVs variou de 20% (F/M 1,25 g CQO/g SSV) para 30% (F/M 2,25 g CQO/g SSV) e a quantidade que foi transformada em CH_4 variou de 15% (F/M 1,25 g CQO/g SSV) para 20% (F/M 2,25 g CQO/g SSV).

Para os reatores com alcalinidade mais elevada (2 g CaCO_3/L), verifica-se que com o aumento da alcalinidade, há uma menor percentagem de massa de CQO que fica retida nas lamas comparativamente às alcalinidades mais baixas, variando de 30% para apenas 5%. Verifica-se ainda que a maior parte do CQO não foi acidificado (30-50%) provavelmente devido a inibição e baixa alcalinidade.

Para a alcalinidade mais elevada (2 g CaCO_3/L), a percentagem de CQO que foi transformada em AOVs e em CH_4 é praticamente constante com o aumento da razão F/M. É de salientar que há uma maior percentagem que foi transformada em AOVs (40%), existindo apenas 10% de massa de CQO que foi transformada CH_4 .

5.4.5 Inibição da metanogénese

A produção de metano é um indicador da atividade das bactérias metanogénicas, traduzindo a maior ou menor facilidade com que estas utilizam como substrato o acetato e o hidrogénio, produzidos na fase prévia de acidificação. Na figura 29 é apresentada a percentagem de metanização relativamente ao CQOs inicial e a percentagem de acidificação que ocorre em cada um dos reatores em função da alcalinidade.

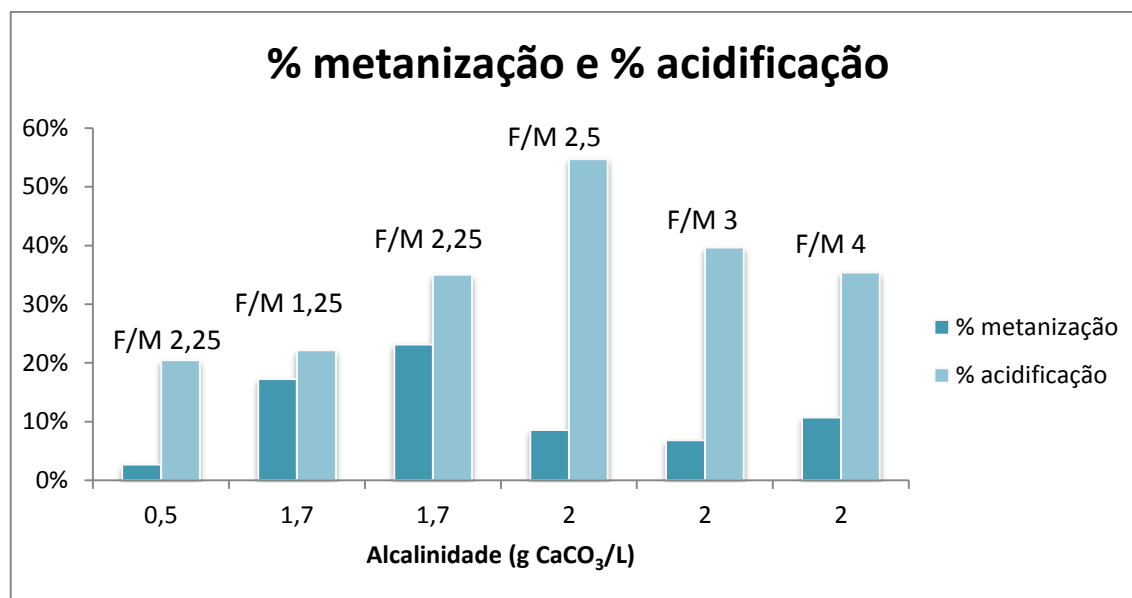


Figura 29 - Influência da alcalinidade nas percentagens de metanização e acidificação

Para a alcalinidade de 0,5 g CaCO₃/L, verifica-se que a percentagem de metanização é muito baixa (cerca de 3%), o que indica que tenha ocorrido inibição da fase metanogénica (o pH manteve-se em valores próximos de 6).

Para a alcalinidade de 1 g CaCO₃/L, não foi possível contabilizar a produção de metano já que, na altura de operação dos reatores, o cromatógrafo de gás não estava funcional tendo sido impossível a análise cromatográfica das amostras. Mas, pela contabilização do volume de biogás produzido, é admissível que tenha também existido alguma produção de metano.

Com o aumento da alcalinidade para 1,7 g CaCO₃/L, a produção de metano aumenta com o aumento da razão F/M variando de 17% (F/M=1,25 g CQO/g SSV) para 23% (F/M=2,25 g CQO/g SSV). O grau de metanização obtido é próximo do grau de acidificação (22-42%), o que leva a concluir que estes reatores não se comportaram como reatores acidogénicos e daí os baixos graus de acidificação (o pH esteve maioritariamente acima de 7,0).

Para a alcalinidade mais elevada (2 g CaCO₃/L) volta a haver uma menor produção de metano, apresentando sempre valores inferiores a 11%. A produção de AOVs é significativamente superior em todos os três casos estudados (55-35%).

Com base nos resultados descritos anteriormente, é possível afirmar que a inibição da metanogénese foi mais eficaz na alcalinidade e razões F/M mais elevadas

onde existiu uma menor produção de CH_4 (inferior a 11%) quando comparada com a produção de AOVs (35-55%).

5.4.6 Remoção de matéria orgânica

A remoção de matéria orgânica é um parâmetro que permite inferir sobre a biodegradabilidade de um dado substrato e sobre a capacidade de uma dada biomassa o degradar, podendo igualmente tirar-se ilações sobre a toxicidade ou o efeito inibidor de diferentes componentes presentes.

A eficiência de remoção da carga orgânica presente no reator foi determinada considerando-se o CQO_s inicial do reator e o CQO_s final do reator. Na figura 30, estão representadas as eficiências de remoção de CQO para cada reator em função da alcalinidade.

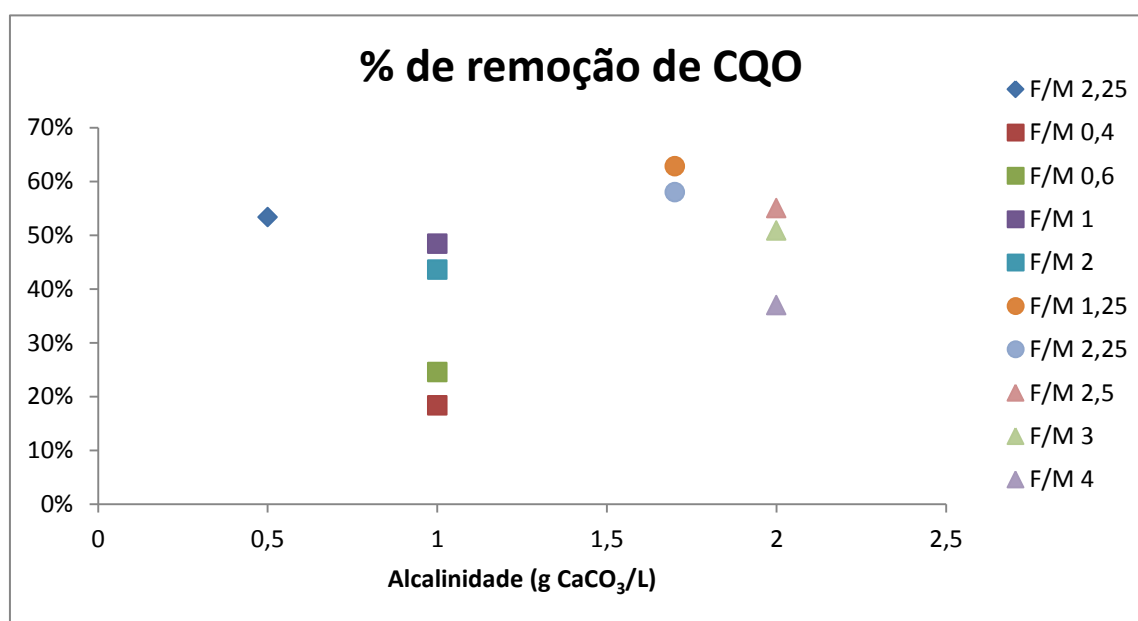


Figura 30 - Influência da alcalinidade na percentagem de remoção de CQO

Pela análise da figura 30, verifica-se que, para a alcalinidade de 0,5 $\text{g CaCO}_3/\text{L}$, a percentagem de remoção de CQO é elevada atingindo o valor de 53% correspondendo a 3% de metanização e 20% de acidificação.

Para a alcalinidade de 1 g CaCO_3/L , verifica-se que os reatores com menores razões F/M (0,4 e 0,6 g CQO/g SSV) têm uma baixa percentagem de remoção de CQO (18-25%) o que permite admitir que haja inadaptação da biomassa. Os reatores com maior razão F/M (1 e 2 g CaCO_3/L), já apresentam uma percentagem de remoção mais elevada que diminui com o aumento da razão F/M (48-44%).

Para a alcalinidade de 1,7 g CaCO_3/L , verifica-se que houve uma redução da percentagem de remoção de CQO com o aumento da razão F/M que variou de 63% (correspondendo a 15% de metanização e 20% de acidificação) para 58% (correspondendo a 28% de metanização e 18% de acidificação).

Para a alcalinidade mais elevada (2 g CaCO_3/L), as percentagens de remoção dos três reatores são mais baixas variando de 55% (F/M 2,5 g CQO/g SSV) para 37% (F/M 3 g CQO/g SSV). Estes reatores já se aproximam mais de reatores acidogénicos pois têm baixas percentagens de metanização (inferior a 11%) e percentagens de acidificação mais elevadas (55-35%).

Verifica-se assim que, de um modo geral, a percentagem de remoção de CQO diminui com o aumento da razão F/M para a mesma alcalinidade, o que indica que ocorra a inibição da metanogénese.

Capítulo 6: Conclusões e sugestões para trabalho futuro

Este trabalho centrou-se no estudo do processo de acidificação anaeróbia como um processo de valorização de óleos industriais usados através da produção de ácidos orgânicos voláteis (AOVs). Neste trabalho foi dada especial importância à influência da carga orgânica (razão F/M) e à influência da adição de alcalinidade na produção e composição dos AOVs, no grau de acidificação, na inibição da metanogénese e na percentagem de remoção de CQO, parâmetros estes que nos permitem afirmar se a acidificação anaeróbia é ou não um método de valorização eficaz.

Como principais conclusões deste trabalho destacam-se:

- Razões F/M e alcalinidades elevadas favorecem a produção de AOVs:
 - Nas alcalinidades mais baixas (0,5 e 1 g CaCO_3/L), a produção de AOVs é baixa (≈ 300 mg CQO/L) e não aumenta com o aumento da razão F/M que variou entre 0,4 e 2 g CQO/g SSV.
 - Nas alcalinidades mais elevadas (1,7 e 2 g CaCO_3/L) e cargas orgânicas crescentes (razões F/M de 2,5, 3 e 4 g CQO/g SSV), a produção de AOVs já é mais elevada, cerca de cinco vezes superior à obtida nas condições anteriores (≈ 1400 mg CQO/L).
- Quanto à composição dos AOVs, o ácido predominante na maioria das condições estudadas, é o ácido n-capróico, com exceção dos ensaios com alcalinidades mais baixas (0,5 e 1,7 g CaCO_3/L), onde o ácido i-valérico predomina.
- O grau de acidificação mais elevado (55%) ocorreu no reator com razão F/M média (2,5 g CQO/g SSV) e alcalinidade superior (2 g CaCO_3/L) o que evidencia que a conversão do substrato (óleos industriais usados) em

AOVs não acontece necessariamente de forma mais eficaz quando há uma maior quantidade de substrato disponível.

- O reator com menor alcalinidade (0,5 g CaCO_3/L) e razão F/M intermédia (2,25 g CQO/g SSV), o pH variou entre 5,82 e 6,12 mas, mesmo com condições de pH propícias ao processo de acidificação este não foi eficaz ocorrendo apenas 22% de acidificação.
- No restantes reatores, o pH variou entre 6,8 e 7,8, valores considerados elevadas para o decorrer do processo de acidificação. Como o pH não varia de forma significativa pode concluir-se que este não interfere na produção de AOVs.
- O aumento da razão F/M e da alcalinidade leva a que uma maior quantidade do CQO_s inicial seja transformado em AOVs enquanto uma menor quantidade é transformada em CH_4 . Apesar disso, é de salientar o facto de que a maior parte desse CQO inicialmente alimentado não é acidificado.
- Através da percentagem de remoção de CQO e da produção de metano pode afirmar-se se os reatores se comportaram ou não como reatores acidogénicos:
 - Os reatores com maiores razões F/M (2,5, 3 e 4 g CQO/g SSV) e alcalinidade de 2g CaCO_3/L apresentam percentagens de remoção de CQO que variam entre 55 e 37%. As percentagens de metanização são baixas (inferiores a 11%) e as percentagens de acidificação são elevadas (55-35%) mas mesmo assim, estes reatores não são considerados totalmente acidogénicos.
 - Para o reator com alcalinidade de 0,5 g CaCO_3/L , a percentagem de remoção de CQO é elevada atingindo o valor de 53% correspondendo a 3% de metanização e apenas 20% de acidificação

mostrando que este reator não se comporta como um reator acidogénico.

- Para a alcalinidade de 1 g CaCO_3/L , verifica-se que os reatores com menores razões F/M (0,4 e 0,6 g CQO/g SSV) têm uma baixa percentagem de remoção de CQO (18-25%) o que permite admitir que haja inadaptação da biomassa.
- Para os reatores com alcalinidade de 1,7 g CaCO_3/L e razões F/M intermédias (1,25 e 2,25 g CQO/g SSV) verifica-se que as percentagens de remoção de CQO variam entre 63-58%. A percentagem de metanização (17-23%) e a percentagem de acidificação (22-35%) têm valores próximos o que leva a concluir que os reatores não são acidogénicos.

De uma forma geral pode admitir-se que este trabalho mostrou que é possível produzir AOVs a partir de óleos industriais usados, utilizando um processo biológico simples, viável e económico, como é o processo de acidificação anaeróbia. No entanto é necessário uma otimização do processo e por isso modificar as condições de operação.

Sugestão para trabalho futuro:

- ✓ Continuação dos estudos da acidificação acidogénica deste tipo de resíduo, experimentando outras condições nomeadamente valores de pH mais baixos;
- ✓ Testar condições da razão F/M mais elevadas;
- ✓ Experimentar a temperatura termofílica;
- ✓ Estudar inibidores metanogénicos como o clorofórmio (afeta as metanogénicas e as sulfato redutoras);

Referências bibliográficas

A.E.P. (Associação Empresarial de Portugal), (2010). *Manual de Boas Práticas Desenvolvimento Sustentável em PME*. Dezembro de 2010 [Online]. Available: http://futurcompet.aeportugal.pt/Documentation/BoasPraticas_DevelopementoSustentavel.pdf [Accessed 06-10-2012].

Ahring B.K., Sandberg M., Angelidaki I. (1995). *Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors*. Appl Microbiol Biotechnol, 43, p. 559-565.

Alexiou I., (1998). *A study of pre-acidification reactor design for anaerobic treatment of high strength industrial wastewaters*. Tese de Doutoramento. Departamento de Engenharia Civil - Universidade de Newcastle Upon Tyne, Londres, Inglaterra.

Alexiou I., Anderson G. K. (2001). *Acidification reactors for the pre-treatment for high strength agro-industrial wastewaters*. 9th World Congress of Anaerobic Digestion, 2-6 Setembro, Antuérpia, Bélgica.

Alves M., (1998). *Estudo e caracterização de digestores anaeróbios de leito fixo*. Tese de doutoramento em Engenharia Biológica e Química. Departamento de Engenharia Biológica – Universidade do Minho, Minho, Portugal.

APHA (American Public Health Association), (1992). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 18ª edição, Washington DC, USA.

APHA, (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20 ed. McGraw-Hill International Editions, New York.

Attal A., Ehlinger F., Audic J. M., Faup G. M. (1986). *Anaerobic fermentation at low pH: glucose and intermediate products degradation kinetics*. *Aquatech*.86, 12, p. 63-75.

Bengtsson S., Hallquist J., Werker A., Welandar T. (2008). *Acidogenic fermentation of industrial wastewaters: Effects of chemostat retention time and pH on volatile fatty acids production*. *Biochemical Engineering Journal*, 40, p. 492-499.

Burke D. (2001). *Dairy Waste Anaerobic Digestion Handbook*, Olympia, Environmental Energy Company.

Chen Y., Cheng, J., Creamer K. S. (2008). *Inhibition of anaerobic digestion process: A review*. *Bioresource Technology*, 99, p. 4044-4064.

Cheng C., Phipps, D., Alkhaddar R. M. (2005). *Treatment of spent metalworking fluids*. *Water Research*, 39, p. 4051-4063.

Cheong D., Hanse C. (2006). *Acidogenesis characteristics of natural, mixed anaerobes converting carbohydrate synthetic wastewater to hydrogen*. *Process Biochemistry*, 41, p. 1736-1745.

Demirel B., Yenigün O. (2002). *Two-phase anaerobic digestion processes: a review*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77, p. 743-755.

Demirer G. N., Chen S. (2005). *Two-phase anaerobic digestion of unscreened dairy manure*. Process Biochemistry, 40, p. 3542-3549.

Demirel B., Yenigün O., Onay T. T. (2005). *Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review*. Process Biochemistry, 40, p. 2583-2595.

Ersahin M., Ozgun H., Deleri R., Ozturk I. (2011). *Anaerobic Treatment of Industrial Effluents: An Overview of Applications*. In: EINSCHLAG, F. (ed.) *Waste Water - Treatment and Reutilization*. Croatia: InTech

Fang H., Yu H. (2002). *Mesophilic acidification of gelatinaceous wastewater*. Journal of Biotechnology, 93, p. 99-108.

Grobicki A. (1997). *Design manual for anaerobic treatment of industrial effluent*. WRC, Swindon.

Horiuchi J. I., Shimizu T., Tada K., Kanno T., Kobayashi M. (2002). *Selective production of organic acids in anaerobic acid reactor by pH control*. Bioresource Technology, 82, p.209-213.

IAMS & WRTTF. (2012). *Shop Guide to Reduce the Waste of Metalworking Fluids* [Online]. Available: <http://infohouse.p2ric.org/ref/02/01085.pdf> [Accessed 14-09-2012].

Jantsch T.G., Angelidaki I., Schmidt J.E., Braña de Hvidsten B.E., and Ahring B.K. (2002). *Anaerobic biodegradation of spent sulphite liquor in a UASB reactor*. Bioresource Technology, 84, p. 15-20.

Kelleher B. P., Leahy J. J., Henihan A. M., O'Dwyer T. F., Sutton D., Leahy, M. J. (2000) *Advances in poultry litter disposal technology – a review*. Bioresource Technology, 83, p. 27–36.

Kim M., Ahn Y., Speece R. (2002). *Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs. thermophilic*. Water Research, 36, p. 4369-4385.

McCarty P. L. (1964). *Anaerobic waste treatment fundamentals*. Public Works, part one, 107-112.

Metcalf & Eddy (2003). *WastewaterEngineering – treatment, disposal, reuse*. 3rd Edition. McGraw-Hill International Editions, New York, ISBN 0-07-112250-8.

Muszynski A. & Leblowska M. (2005). *Biodegradation of Used Metalworking Fluids in wastewater treatment*. Polish Journal of Environmental Studies, p. 73-79.

Ndon U. J., Dague R. R. (1997). *Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic sequencing batch reator treatment of low-strength wastewater*. Water Research, 31, p. 2455-2466.

O'flaherty V., Collins G. & Mahony T. (2006). *The microbiology and biochemistry of anaerobic bioreactors with relevance to domestic sewage treatment*. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 5, p. 39-55.

Ojumu T.V., Yu, J., Solomon, B. (2004). *Production of Polyhydroxyalkanoates, a bacterial biodegradable polymer*. African Journal of Biotechnology Vol. 3 (1), p. 18-24.

Pohland F. (1992). Anaerobic treatment: fundamental concepts, applications and new horizons. Em Malina J., Pohland F. Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes. Pensilvânia; EUA. ISBN 87762-942-0. Volume 7.

Rajeshwari K., Balakrishnan M., Kansal A., Lata K. & Kishore V. (2000). *State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, p. 135-159.

Serafim L. S., Lemos P. C., Reis M. A. M. (2000). *Produção de Bioplásticos por Culturas Microbianas Mistas*. Biotecnologia Microbiana, p. 16-21.

Technology M. & Foltz G. (2003). *Treatment and Disposal of Used Metalworking Fluids* [Online]. Available: <http://www.moldmakingtechnology.com/articles/treatment-and-disposal-of-used-metalworking-fluids> [Accessed 25-09-2012].

Yu H. Q., Fang, H. H. P. (2001). *Acidification of Mid- and High-strength dairy wastewaters*. Water Research, 35, p. 3697-3705.

Yu H. Q., Fang H. H. P., Gu, G. (2002). *Comparative performance of mesophilic and thermophilic acidogenic upflow reactors*. Process Biochemistry, 38, p. 447-454.

Zoetemeyer R. J, Van den Heuvel J. C., Cohen A. (1982). *pH influence on acidogenic dissimilation of glucose in an anaerobic digester*. Water Research, 16, p. 303-311.

Anexos

Anexo A

MACRONUTRIENTES - ANAERÓBIOS

	M (g/mol)	Elemento de interese	M (g/mol)	%	[final elemento (mg/L)	Adicionar por L: 2 mL	pesar: (g)	volumen a preparar (L)
NH ₄ Cl	53,5	N	#NOME?	#NOME?	86,802	43,4	#NOME?	NH ₄ Cl
KH ₂ PO ₄	136,1	P	#NOME?	#NOME?	16,456	8,23	#NOME?	KH ₂ PO ₄
CaCl ₂ ·2H ₂ O	147	Ca	#NOME?	#NOME?	4,248	2,12	#NOME?	CaCl ₂ ·2H ₂ O
MgSO ₄ ·7H ₂ O	246,5	Mg	#NOME?	#NOME?	1,733	0,87	#NOME?	MgSO ₄ ·7H ₂ O
		S	#NOME?	#NOME?	2,282			

MICRONUTRIENTES - ANAERÓBIOS

	M (g/mol)	Elemento de interese	M (g/mol)	%	[final elemento (mg/L)	Adicionar por L: 2 mL	pesar: (g)	volumen a preparar (L)
FeCl ₂ ·6H ₂ O	270,3	Fe	#NOME?	#NOME?	0,403	0,2	#NOME?	FeCl ₂ ·6H ₂ O
CoCl ₂ ·6H ₂ O	237,9	Co	#NOME?	#NOME?	0,483	0,24	#NOME?	CoCl ₂ ·6H ₂ O
MnCl ₂ ·4H ₂ O	197,9	Mn	#NOME?	#NOME?	0,135	0,07	#NOME?	MnCl ₂ ·4H ₂ O
CuCl ₂ ·2H ₂ O	170,5	Cu	#NOME?	#NOME?	0,011	0,01	#NOME?	CuCl ₂ ·2H ₂ O
ZnCl ₂	136,4	Zn	#NOME?	#NOME?	0,023	0,01	#NOME?	ZnCl ₂
H ₃ BO ₃	61,8	B	#NOME?	#NOME?	0,009	0	#NOME?	H ₃ BO ₃
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	1235,8	Mo	#NOME?	#NOME?	0,048	0,02	#NOME?	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O
Na ₂ SeO ₃ ·5H ₂ O	263	Se	#NOME?	#NOME?	0,029	0,01	#NOME?	Na ₂ SeO ₃ ·5H ₂ O
NiCl ₂ ·6H ₂ O	237,7	Ni	#NOME?	#NOME?	0,012	0,01	#NOME?	NiCl ₂ ·6H ₂ O
EDTA	1	EDTA	1	1,00	0,976	0,49	2,4400	EDTA

Adaptado de:

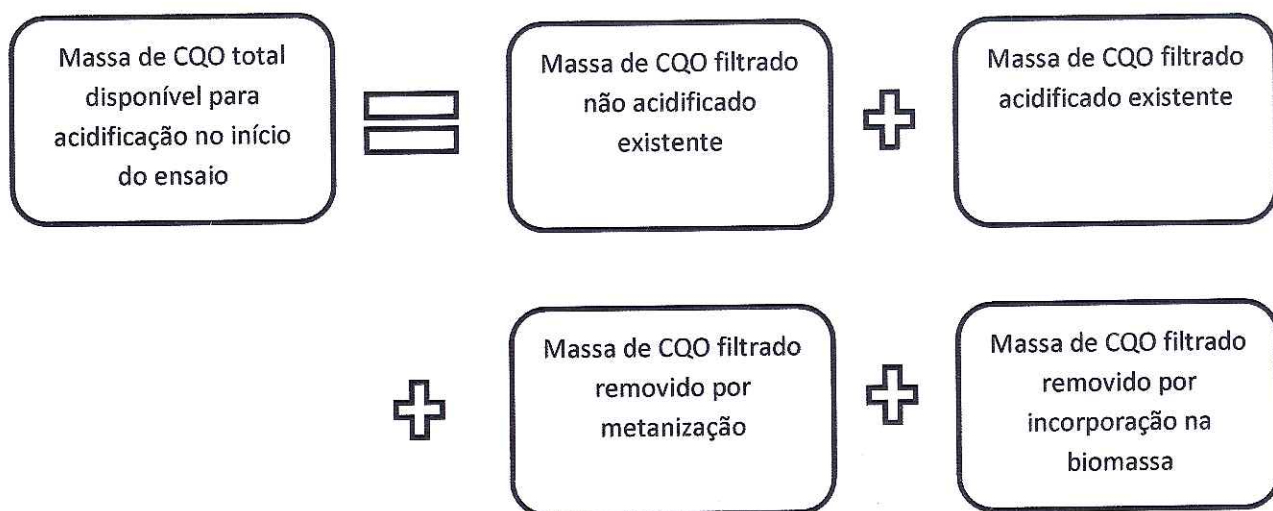
van Lier, J. B.; Rebac, S.; Lens, P.; van Bienen, F.; Elferink, S.; Stams, A. J. M. & Lettinga, G. (1997).

Anaerobic treatment of partly acidified wastewater in a two-stage expanded granular sludge bed (EGSB) system at 8 degrees C. Water Science and Technology, Vol. 36, No. 6-7, pp. 317-324, 0273-1223

Anexo B

- Balanço mássico ao CQO

O balanço mássico inerente ao processo de digestão anaeróbia pode ser descrito da seguinte forma:



Com:

$$\text{CQO biomassa} = \text{CQOs in} - (\text{CQO não acidificado} + \text{CQO AOVs} + \text{CQO CH}_4)$$